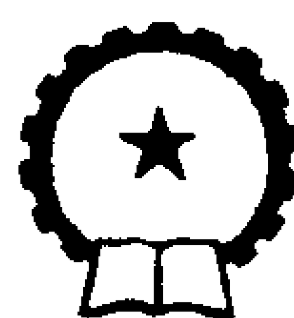
普通高等教育机电类规划教材

燃烧理论与污染控制

岑可法　姚强　骆仲泱　高　翔　编著
徐通模　主审



机　械　工　业　出　版　社

本书是根据高等学校能源动力领域人才培养的要求来编写的。考虑到污染控制已是燃烧理论发展的一个重要方面，本书在传统燃烧理论的基础上着重增加了这方面的内容，以供各个学校在教学中选择。本书主要分为2篇，在第1篇中主要讨论燃烧学的基础理论、着火、火焰传播、湍流燃烧、液体燃料、固体燃料的燃烧等内容，第2篇中主要介绍了燃烧过程产生的主要污染物SO_2，NO_x和碳黑的形成及控制理论。

本书可作为动力工程与工程热物理专业领域本科生燃烧学的基本教材；也可作为其他相关专业的燃烧学和环境污染方面的教材；还可作为相关科学技术工作者学习与参考。各专业可根据本专业的需要选择其中的有关章节。

图书在版编目（CIP）数据

燃烧理论与污染控制/岑可法等编著.—北京：机械工业出版社，2004.3

普通高等教育机电类规划教材

ISBN 7-111-14022-2

Ⅰ.燃… Ⅱ.岑… Ⅲ.①燃烧理论－高等学校－教材②燃烧－污染控制－高等学校－教材 Ⅳ.[illegible]3.2②X784

中国版本图书馆CIP数据核字（2004）第01[illegible]478号

机械工业出版社（北京市百万庄大街22号 邮政编码100037）
策划编辑：钱飒飒 责任编辑：宋学敏 李俊玲 版式设计：霍永明
责任校对：李秋荣 封面设计：陈 沛 责任印制：李 妍
北京机工印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行
2004年6月第1版第1次印刷
1000mm×1400mm B5·16.125印张·627千字
定价：49.00元

前　言

燃烧是物质剧烈氧化而发光、发热的现象，是人们利用能源的最主要方式。一方面，能源的需求还在不断地增加，另一方面，燃料中存在的有害物质，在燃烧过程中会散发出来，包括烟尘、灰粒、碳黑粒子、氮氧化物、硫氧化物、一氧化碳、二氧化碳等等，还会有噪声、臭味，还有未燃尽的碳氢化合物、微量有害元素等。这些排放物会污染环境，是目前影响全球环境的酸雨、“温室效应”等的主要来源，妨害着人们的健康，动植物的生长，甚至整个生态的平衡。因此，积极开展对燃烧污染物形成机理的研究、探索通过改变燃烧工艺、精心控制燃烧过程是减少或消除污染物排放的有效方法。近年来燃烧科学与技术的发展在很大程度上是这一需求的必然结果。浙江大学是我国进行燃烧理论与技术研究和开发的重要基地，也是培养这方面高层次人才的重要基地，特别是近年来在煤与生物质的燃烧，煤浆燃烧，煤粉燃烧，燃烧过程数值计算，催化燃烧等方面进行了大量深入的研究，承担了国家基础研究发展规划项目、国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国家攀登计划等项目的研究，并取得了多项具有国际先进水平的研究成果。同时本书中很多材料来自于国内外近期的科学研究成果与论文。这些成果都在我们的日常教学工作中得到了体现，也都反映在本书中。

本书由岑可法院士组织并负责统稿，由岑可法、姚强、骆仲泱、高翔共同编写。本书中大量引用了浙江大学同事们及研究生们的研究资料，并得到他们多方面的帮助；本书还参考了大量国内外同行发表的相关论著，在此，向他们表示衷心的感谢。同时，也特别感谢西安交通大学徐通模教授，他在百忙之中审阅了本书，并提出了许多宝贵的意见，这些意见已反映在本书中。真诚感谢国家科技部、国家自然科学基金会各部门给予的研究经费资助，研究所取得的许多成果已反映在本书中。

作者长期工作在科研和教学的一线，对本教材也尽了很大的努力，但疏漏和错误仍在所难免，敬请各位读者批评指正。

作　者

目　录

第1章　导论、化学热力学和化学动力学基础

1.1　燃烧科学的发展、应用和研究方法

1.1.1　燃烧科学的发展简史

燃烧是物质剧烈氧化而发光、发热的现象，这种现象又称为“火”。按考古学的发现，人类最早使用火的时代可以追溯到距今140～150万年以前，火给人类带来了进步。火的使用是人类出现的标志之一。第一次产业革命在英国出现，其标志就是蒸汽机的产生，这是人类对“火”（燃烧）现象的长期认知和经验积累的结果。人类的物质文明史与燃烧技术的发展是不可分割的，可以说，火的历史也就是人类社会进步的历史。

人类在征服和利用火的过程中，也开始了对火的认识过程。在古希腊的神话中，火是神的贡献，是普罗米修斯为了拯救人类的灭亡，从天上偷来的。在我国，燧人氏钻木取火的故事更为感人，也更为切合实际。但这些离火的本质相距甚远。

17世纪末，德国的施塔尔（G.E.Stahl）提出燃素论作为燃烧理论，可以说是让燃烧成为一门科学的最早的努力。虽然不久以后就被证明是完全错误的，但以他为代表的一代科学家注意观察和理论总结的研究方法，为后代科学家提供了一个范例。也正是这种精神，使后来正确的燃烧学说得到很快的发展。按照燃素学说，一切物质之所以能够燃烧，都是由于其中含有被称为燃素的物质。当燃素逸至空气中时就引起了燃烧现象，逸出的程度愈强，就愈容易产生高热、强光和火焰。物质易燃和不易燃的区别，就在于其中含有燃素量的多少。这一学说对于许多燃烧现象给予了说明，但是，一些本质问题尚不清楚。如燃素的本质是什么，为什么物质燃烧后质量反而增加，为什么燃烧使空气体积减少。1772年11月1日，法国科学家拉瓦锡（A.L.Lavoisier）发表了关于燃烧的第一篇论文，其要点是由燃烧而引起的质量增加，并不限于锡、铅等金属，硫、磷的燃烧也相同，只是它们的燃烧产物为气体或粉末。这种燃烧后质量增加的现象，即燃素论所认为的怪事，绝不是两三个特殊情况，而是极其普遍的现象。拉瓦锡根据实验进一步提出，这种“**质量的增加**”是由于可燃物同空气中的一部分物质化合的结果。**燃烧**是一种化合现象，当时，拉瓦锡尚未完全弄清楚这

空气中的一部分是什么物质。1774 年,普里斯特利(J.Priestley)发现了氧,并且与拉瓦锡有了接触。拉瓦锡很快在实验中证明,这种物质在空气中的比例为 1/5,并命名这一物质为“氧”(原义为酸之源)。这样,拉瓦锡正确的燃烧学说得到确立,并因此而引起了化学界的一大革新。但这仅仅是揭示燃烧本质的开始。

19 世纪，由于热力学和热化学的发展，燃烧过程开始被作为热力学平衡体系来研究，从而阐明了燃烧过程中一些最重要的平衡热力学特性，如燃烧反应的热效应，燃烧产物平衡组分，绝热燃烧温度，着火温度等。热力学成了燃烧现象认识的重要而惟一的基础。直到 20 世纪的 30 年代，美国化学家刘易斯(B.Lewis）和前苏联化学家谢苗诺夫（Semenov）等人将化学动力学的机理引入燃烧的研究，并确认燃烧的化学反应动力学是影响燃烧速率的重要因素，并且发现燃烧反应具有链反应的特点，这才初步奠定了燃烧理论的基础。随着 20 世纪初各学科的迅猛发展，在 30 年代到 50 年代，人们开始认识到影响和控制燃烧过程的因素不仅仅是化学反应动力学因素，还有气体流动、传热、传质等物理因素，燃烧则是这些因素的综合作用的结果，从而建立了着火、火焰传播、湍流燃烧的规律。20 世纪 50 年代到 60 年代，美国力学家冯·卡门（Vol Karman）和我国力学家钱学森首先倡议用连续介质力学来研究燃烧基本过程，并逐渐建立了所谓的“反应流体力学”，学者们开始以此为基础，对一系列的燃烧现象进行了广泛的研究。计算机的出现为燃烧理论与数值方法的结合，展现出了巨大的威力。斯波尔丁（D.B.Spalding）在 20 世纪 60 年代后期首先得到了层流边界层燃烧过程控制微分方程的数值解，并成功地接受了实验的检验。但在进一步研究中，遇到了湍流问题的困难。斯波尔丁和哈洛（F.H.Harlow）在继承和发展了普朗特（Prandtl）、雷诺（Reynolds）和周培源等人研究工作的基础上，将“湍流模型方法”引入了燃烧学的研究，提出了一系列的湍流输运模型和湍流燃烧模型，并对一大批描述基本燃烧现象和实际的燃烧过程成功地进行了数值求解。到 20 世纪 80 年代，英、美、苏、日、德、中、法等国相继开展了类似的研究工作，逐渐形成了所谓的“计算燃烧学”，用它能很好地定量预测燃烧过程和燃烧技术，使燃烧理论及其应用达到了一个新的高度。同时，燃烧过程测试手段的发展，特别是先进的激光技术、现代质谱、色谱等光学、化学分析仪器的发明和运用，改进了燃烧实验的方法，提高了测试精度，可以更深入地、全面地、精确地研究燃烧过程的各种机理，使燃烧学在深度和广度上都有了飞速的发展。

1.1.2 燃烧科学的应用

如上所述，燃烧学是一门内容丰富、发展迅速、既古老又年青且实用性很强的交叉学科。

在世界和我国的能源结构中，矿物燃料占主导地位。表 1-1 所示为世界一次能源的消费结构比重。在世界总体能源结构中，以燃烧方式提供的矿物燃料所占比例在 80%～85%之间，占绝对主导地位。其中，石油又占矿物燃料的 50%左右，成为能源的主要来源。

表 1-1　世界一次能源的消费结构　(%)

	煤	石油	天然气	矿物燃料总计	水电	核能	新能源
1990 年全世界	27.3	38.6	21.7	87.6	6.7	5.7	0
2000 年全世界	23.48	39.08	22.91	85.47	7.39	6.40	0.74
预计 2020 年全世界	33.7	21.2	19	73.9	7.6	13.4	5.1

从发展趋势看，即使到 2020 年，由于石油资源的下降和新能源的开发，矿物燃料所占比例将有所下降，但仍高达 73.9%，仍然是能源的主要构成。

在我国，1992 年初，已探明的煤炭储量为 9667.6 亿 t，约占世界总量的 30%，而可开采的量达 1145 亿 t。如表 1-2 所示，我国以煤为主的能源结构在多年来和多年后都不会有大的变化。从表中看出，我国一次能源的消费中，以燃烧方式的矿物燃料总量占 95%左右，而其中绝大部分（70%～80%）是由煤来提供的，虽然到本世纪，水电、核电及新能源比重将有所增加，但以煤为主的能源结构不会有根本改变。

表 1-2　我国一次能源的消费结构　(%)

	煤炭	石油	天然气	矿物燃料总量	水电	核能及新能源
1953 年	94.33	3.81	0.02	98.16	1.84	0
1980 年	72.2	20.7	3.1	96	4.0	0
1993 年	75.8	20.3	2.1	98.2	1.8	0
2000 年	63.88	26.42	3.01	93.31	6.20	0.44
预计 2010 年	67.75	14.95	5.54	88.24	8.75	3.01
预计 2050 年	60	3.19	5.15	68.34	6.15	25.51

综上所述，现代社会的动力来源，主要来自于矿物燃料的燃烧，其应用遍及各个领域，如火力发电厂的锅炉、工厂的工业用蒸汽、各种交通工具的发动机等，都是以固体、液体和气体燃料的燃烧产生的热能为动力的。

在冶金、化工、玻璃、化肥、水泥、陶瓷、石油化工等生产过程中，都是以燃料的燃烧来提供热源的。在人们日常生活中的采暖、食物制作等，都离不开燃料的燃烧产生的热源。在喷气、火箭技术高速发展的今天，迫切要求制造出热强度高、运行范围广的燃烧装置，并越来越趋向于在高温、高压、高速下进行燃烧的装置。

所有这些，都对燃烧过程的研究提出了更高的要求，如何高效经济地控制燃烧过程，是燃烧学研究的一个重要方向。

另一方面，火促进了人类文明的发展，但也能给人类带来灾难。世界上，每年都要发生各种情况的火灾，造成了无法估量的损失。为预防和减少因火灾造成的

损失，对燃烧科学的研究者提出了更多更高的要求，同时也提出了多个研究方向。

燃烧科学的应用极其广泛，涉及到人民生活、工业生产、国防、航空航天等各个领域。因此，就需要培养出一批有志于为燃烧科学的发展和燃烧技术的应用作出持续努力的科学家和工程技术人员。

1.1.3 燃烧造成的污染

燃料中存在的有害物质，在燃烧过程中会散发出来，包括烟尘、灰粒、碳黑粒子、氮氧化物、硫氧化物、一氧化碳、二氧化碳等等，同时燃烧还伴随着噪声、臭味、未燃尽的碳氢化合物、微量有害元素等。这些排放物会污染环境，是目前影响全球环境的酸雨、“温室效应”等的主要来源，危害着人们的健康、动植物的生长，甚至整个生态系统的平衡。因此，积极开展对燃烧污染物形成机理的研究，来探索通过改变燃烧工艺，精心控制燃烧过程以减少或消除污染物生成的有效方法，研究洁净的燃烧技术，把污染消灭在燃烧之中，已成为目前燃烧科学研究的一个重要方向。

所谓**大气污染**，*通常是指由于人类活动和自然过程引起某些物质进入大气中，在一定的时间内达到足够的浓度，并保持足够长的时间因此而危害了人体的舒适、健康或危害了环境*。这些物质也就是污染物，主要包括粉尘、烟、飞灰、黑烟、液滴、轻雾、雾等气溶胶状态污染物，以及含硫、碳、氮、碳氢、卤素等气体状态污染物。

表 1-3 所示为气体污染物的来源、发生量、背景体积分数和主要反应。对主要大气污染物的分类统计分析表明，其主要来源有三大方面：①燃料燃烧；②工业生产过程；③交通运输。实际上，工业生产过程及交通运输的污染物主要归结为燃料燃烧。

根据我国对烟尘、SO_2、NO_x 和 CO 四种量大面广的污染物的统计表明，燃料燃烧、工业生产和机动车产生的大气污染物所占的体积比例分别是 70%、20%和 10%。在直接燃烧的燃料中，煤炭所占比例最大，为 70.6%，液体燃料（包括汽油、柴油、燃料重油等）占 17.2%。气体燃料（天然气、煤气、液化石油气等）占 12.2%。造成我国大气污染严重有三个方面的原因：

1）直接燃煤是我国大气污染严重的根本原因。长期以来，一次能源的构成没有大的变化，煤炭一直是我国的主要能源。目前我国煤炭总消耗量已经超过 12 亿 t。近几年的统计资料表明，燃煤排放的大气污染物数量约占燃料燃烧排放的 96%。其中，燃煤排放的 SO_2 约占燃料燃烧排放量的 93%，占各类污染源总排放量的 89%；燃煤排放的烟尘相应占 99%和 60%，燃煤排放的 NO_x 相应占 81%和 67%；CO 的排放量则分别占 97%和 71%。

2）能源浪费严重，燃烧方式落后，加重了大气污染。在我国 20 多万台工

业锅炉中，小锅炉占 80%左右，热效率很低；锅炉和炉窑的烟囱普遍偏低，污染物不易扩散。由于我国民用燃料气化率低（只占城市人口的 18.3%），民用小火炉的热效率更低，其分布面广，低室排放，特别是冬季，在人口稠密的居民区，大气污染尤为严重。

3）交通污染源集中于城市，也是大气污染的原因之一。例如火车、汽车等车流量通过大的地区，往往是大气污染最严重的地区，交通干道的十字路口，CO 和 NO_x 的浓度往往为一般交通线的 4～25 倍。

通过本课程的学习，可以深入了解燃烧过程及其伴随的污染物的产生过程，从而了解如何提高燃料能源的利用率和降低燃烧过程产生的污染物，进而了解对燃烧过程进行有效控制的手段，最终达到实现洁净燃烧的目的。

表 1-3　气体状态大气污染物来源、发生量、背景体积分数和主要反应

物质	主要污染源	自然源	发生量/（t/年）		大气中背景体积分数	推算的在大气中的留存时间	迁移中的反应和沉降	备注
			污染源	自然源				
SO_2	煤和油的燃烧	火山活动	146×10^6	未估计	0.2×10^{-9}	4 天	由于臭氧或固体和液体气溶胶的吸收而被氧化为硫酸盐	与 NO_2 和 CH 化学氧化，使 SO_2 迅速转化为 SO_4^{2-}
H_2S	化学过程污水处理	火山活动、沼泽中的生物作用	3×10^6	100×10^6	0.2×10^{-9}	2 天	氧化为 SO_2	只有一组背景体积分数是可用的
CO	机动车和其他燃烧过程排气	森林火灾、海洋、萜烯反应	304×10^6	33×10^6	0.1×10^{-6}	<3 年	很可能是土壤中有机体	海洋提供的自然源可能是小的
NO/NO_2	燃烧过程	土壤中的细菌作用	53×10^6	NO：430×10^6 NO_2：658×10^6	NO：$(0.2\sim2)\times10^{-9}$ NO_2：$(0.5\sim4)\times10^{-9}$	5 天	由于固体和液体的气溶胶的吸着、CH 和光化学反应被氧化为硝酸盐	关于自然源，所做的工作很少
NH_3	废物处理	生物腐烂	4×10^6	1160×10^6	$(6\sim20)\times10^{-9}$	8 天	与 SO_2 反应形成 $(NH_4)_2SO_4$，被氧化为硝酸盐	NH_3 的消除主要是形成铵盐

（续）

物质	主要污染源	自然源	发生量/（t/年）		大气中背景体积分数	推算的在大气中的留存时间	迁移中的反应和沉降	备注
			污染源	自然源				
N_2O	低温燃烧过程	土壤中的生物作用	无	590×10^6	0.25×10^{-6}	4年	在平流层中光离解，在土壤中的生物作用	还未提出用植物吸收 N_2O 的报告
C_mH_n	燃烧和化学过程	生物作用	88×10^6	CH_4：1.6×10^9 萜烯：200×10^6	CH_4：1.5×10^{-6} 非 $CH_4<1\times10^{-9}$	4年（CH_4）	与 NO/NO_2、O_2 发生光化学反应；CH_4 必然大量消除	从污染源排出的"活性" C_mH_n 为 27×10^6t
CO_2	燃烧过程	生物腐烂海洋释放	1.4×10^{10}	10^{12}	320×10^{-6}	2～4年	生物吸附和光合作用，海洋的吸收	大气中含量增长率为 0.7×10^{-9}/年

1.1.4 燃烧科学的研究方法

应该说，燃烧科学目前正在从一门传统的经验科学成为一门系统的，涉及热力学、流体力学、化学动力学、传热传质学、物理学的，以数学为基础的综合理论学科。从以上分析的燃烧科学应用的领域看，其重点在于研究燃料和氧化剂进行激烈化学反应的发热发光的物理化学过程及其组织。

燃烧科学的研究由此分成两个大的方面而展开，一是燃烧理论方面的研究，主要以燃烧过程涉及的基本过程为研究对象。如燃烧反应的动力学机理，燃料的着火、熄灭，火焰传播及火焰稳定，预混火焰和扩散火焰，层流和湍流燃烧，催化燃烧、液滴燃烧和碳粒燃烧，煤的热解和燃烧，燃烧产物的形成机理等。另一方面是燃烧技术的研究，主要是应用上述理论研究的结果来解决工程技术中的各种实际问题，包括燃烧方法的改进，燃烧过程的组织，新的燃烧方法的建立，提高燃料利用率，拓宽燃烧利用范围，改善燃烧产物的组成，实现对燃烧过程的控制，控制燃烧过程污染物的形成与排放等等。

对于燃烧科学研究的方法，由于上述内容的复杂性，使燃烧科学的研究方法具有多样性。总的来说，燃烧科学发展的最重要的形式是理论的更替，而理论的更替正是科学实践的结果，也就是研究方法的更替。从燃烧学发展的简史可以看出，仅有实验并不能完全决定理论的正确与否，如燃素说的基础也是实验，但得到的却是错误的理论。因此，与一般的科学研究的方法相一致，燃烧理论的建立是实验研究和理论总结的结合。由于燃烧过程的复杂性，到目前为止，燃烧科学的研究，仍然以实验研究为主，但理论和数学模型的方法显得越来越重要。

燃烧过程的数学方法，是在流体力学、反应动力学和其他物理化学方程的基础上，提出化学流体力学的全套方程组。但是，由于方程和现象的复杂性，目前的数学尚无法求得这组方程的通解，或无法论证解的存在性，这与在一般条件下通过燃烧方程的解与实验研究对比的方法来检验和发展理论的过程不相一致，致使燃烧学长期停留在实验、总结的阶段。数学模型方法，得益于近年来计算机技术的迅猛发展，从而提供了一套在一般条件下求解上述方程组的数值方法，可以求出各种理论数学模型的解。通过把该解与相应的实验研究结果对比、检验，发展和优化理论模型进而深入认识现有的燃烧过程，预示新的燃烧现象，进一步揭示燃烧规律。这样，就把燃烧理论与错综复杂的燃烧现象有机地联系起来，使燃烧学科上升到系统理论的高度。

1.2　化学平衡

1.2.1　基本概念

1.2.1.1　热力学函数与热力学平衡判据

燃烧化学反应所属体系一般是非孤立的，通常必须同时考虑环境熵变。因此，在判别其变化过程的方向和平衡条件时，不能简单地用熵函数判别，而需要引入新的热力学函数，利用体系自身的函数值变化来判别自发变化的方向，无需考虑环境的变化，这就是**亥姆霍兹**（Helmoholtz）**自由能**和**吉布斯**（Gibbs）**自由能**，分别定义为：

$$F = U - TS \tag{1-1}$$

$$G = H - TS \tag{1-2}$$

式中　F——亥姆霍兹自由能，单位为 J；

U——内能，单位为 J；

T——热力学温度，单位为 K；

S——熵，单位为 J/K；

H——焓，单位为 J；

G——吉布斯自由能，单位为 J。

由于 U、T、S、H 为状态函数，故 F、G 也是状态函数，根据状态函数特性和特点可判别过程变化的方向和平衡条件，可概括如下：

（1）**熵判别**　对孤立体系或绝热体系

$$\mathrm{d}S \geqslant 0 \tag{1-3}$$

在孤立体系中，如果发生了不可逆变化，则必定是自发的，自发变化的方向是熵增方向。当体系达到平衡态之后，如果有任何自发过程发生，必定是可

逆的。此时，$dS=0$，熵值不变。由于孤立体系的 U、V 不变，所以熵判据也可写作

$$(dS)_{U,V} \geqslant 0 \tag{1-4}$$

式中 下标 V——表示体积。

（2）**亥姆霍兹自由能判据** 在定温、定容、不做其他功的条件下，对体系任其自然，则自发变化总是朝向亥姆霍兹自由能减少的方向进行，直到体系达到平衡状态。其判据也可写作

$$(dF)_{T,V} \leqslant 0 \tag{1-5}$$

（3）**吉布斯自由能判据** 在定温、定压、不做其他功的条件下，任其自然，则自发变化总是朝向吉布斯自由能减少的方向进行，直至体系达到平衡。

$$(dG)_{T,p} \leqslant 0 \tag{1-6}$$

式中 下标 p——表示压力。

1.2.1.2 热力学函数关系式

$$dU = TdS - pdV \tag{1-7}$$

$$dH = TdS + Vdp \tag{1-8}$$

$$dF = -SdT - pdV \tag{1-9}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{1-10}$$

从而进一步可推导出

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{1-11}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{1-12}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{1-13}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{1-14}$$

1.2.1.3 化学势

定义

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,\sum n_i} \tag{1-15}$$

为化学势，即在定温、定压条件下，体系中 1mol i 组分的吉布斯自由能。

式中 n_i——组分 i 的物质的量，单位为 mol。

化学势是平衡态的性质，类似有

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,\sum n_i} \tag{1-16}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,\sum n_i} \tag{1-17}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,\sum n_i} \tag{1-18}$$

且四个特征函数所定义的化学势均相等。特征微分方程如下：

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dn_i \tag{1-19}$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu_i dn_i \tag{1-20}$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu_i dn_i \tag{1-21}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_i dn_i \tag{1-22}$$

1.2.1.4　吉布斯自由能与压力和温度的关系

对于定温过程 $dT=0$，这时由式（1-10）可知

$$dG = Vdp \tag{1-23}$$

若气体为理想气体，则

$$\Delta G_{T,p} - \Delta G^{p}_{T,p_0} = RT\ln\frac{p}{p_0} \tag{1-24}$$

式中　R——气体常数，单位为 kJ/（kmol·K）；

p_0——初始压力，单位为 Pa。

对于定压过程，$dp=0$，则由式（1-10）可知

$$dG = -SdT \tag{1-25}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \tag{1-26}$$

式（1-26）称为**吉布斯-亥姆霍兹方程**，可改写为以下形式

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{1-27}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial \frac{1}{T}}\right]_p = -\Delta H \tag{1-28}$$

根据实验$\frac{\Delta G}{T} \sim \frac{1}{T}$曲线，可以测定出反应焓 $\Delta_r H$。

1.2.1.5　标准摩尔反应吉布斯自由能

吉布斯自由能可作化学变化的平衡和自发性的判据。ΔG 的符号可以反映化学反应能否自发进行。根据标准摩尔反应吉布斯自由能还可算出化学反应的平衡常数。因此，确定标准摩尔反应吉布斯自由能很重要。但由于无法知道各种物质的吉布斯自由能绝对值，因此选定某种状态作为标准而取其相对值。

一般规定，在指定的反应温度及101.325kPa下，最稳定单质的吉布斯自由能为零。根据这个规定，由标准状态下的理想气体或101.325kPa下纯液体或纯固体的稳定单质，生成1mol化合物时的吉布斯自由能，称为该化合物的**标准摩尔生成吉布斯自由能**，以符号$\Delta_f G_m^\ominus$表示。物质状态不同，也会引起标准生成吉布斯自由能的变化，所以必要时应标明物态，通常以角标g表示气体，l表示液体，s表示固体。各种化合物的标准生成吉布斯自由能见表1-4，温度取为298.2K。根据这个表，就可计算反应在298.2K时的吉布斯自由能。

任何反应的标准吉布斯自由能$\Delta_r G_m^\ominus$是标准状态下反应物转化成生成物时吉布斯自由能的变化，由于吉布斯自由能具有热力学性质，与转化时所循路径无关，所以可用简单代数运算方法求得。即

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{\text{生成物}} \Delta_f G_m^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \Delta_f G_m^\ominus \tag{1-29}$$

表1-4　物质标准摩尔生成吉布斯自由能

气体			气态有机化合物		
物质	分子式	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ/mol)	物质	分子式	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ/mol)
水	H_2O	−228.61	甲烷	CH_4	−50.79
臭氧	O_3	163.43	乙烷	C_2H_6	−32.89
氯化氢	HCl	−95.27	丙烷	C_3H_8	−23.47
溴化氢	HBr	−53.22	n-丁烷	C_4H_{10}	−15.69
碘化氢	HI	1.30	异-丁烷	C_4H_{10}	−17.99
二氧化硫	SO_2	−300.37	n-戊烷	C_5H_{12}	−8.20
三氧化硫	SO_3	−370.37	异-戊烷	C_5H_{12}	−14.64
硫化二氢	H_2S	−33.01	辛-戊烷	C_5H_{12}	−15.06
一氧化二氮	N_2O	104.18	乙烯	C_2H_4	68.12
一氧化氮	NO	86.69	乙炔	C_2H_2	209.2
二氧化氮	NO_2	51.84	1-丁烯	C_4H_8	72.05
氨	NH_3	−16.61	顺-2-丁烯	C_4H_8	65.86
一氧化碳	CO	−137.28	反-2-丁烯	C_4H_8	62.97
二氧化碳	CO_2	−394.38	异-丁烯	C_4H_8	58.07
			1，3-丁二烯	C_4H_6	150.67
			氯甲烷	CH_3Cl	−58.58
气体原子			液态有机化合物		
物质	分子式	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ/mol)	物质	分子式	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ/mol)
氢	H	203.26	甲醇	CH_3OH	−166.23
氟	F	59.41	乙醇	C_2H_5OH	−174.77
氯	Cl	105.39	醋酸	$C_2H_4O_2$	−392.46
溴	Br	82.38	苯	C_6H_6	129.70
碘	I	70.17	氯仿	$CHCl_3$	−71.55
碳	C	673.00	四氯化碳	CCl_4	−68.62
氮	N	340.87			
氧	O	230.08			

1.2.2 标准平衡常数

1.2.2.1 标准平衡常数与标准摩尔反应吉布斯自由能的关系

由于燃烧反应中大都是气体反应，为简单起见，这里仅以气体均相反应为例，建立化学平衡常数与标准反应吉布斯自由能的关系。

现假定反应物和产物均为理想气体，其化学反应式可表示为



$$aA\ (g,\ p_A)\ +bB\ (g,\ p_B)\ \rightarrow cC\ (g,\ p_C)\ +dD\ (g,\ p_D) \qquad (1\text{-}30)$$

式中　g——表示该物质为气体状态。

如反应物和产物为液体或固体，分别以 l 或 s 标明。

利用定温条件下，吉布斯自由能与压力的关系式（1-24），即

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p}{p_0}$$

来求吉布斯自由能的变化。为了计算反应式（1-30）中的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，可在此反应式的 ΔG 上，再加每种反应物和生成物从已知分压力变化到 0.1MPa 时的 ΔG 值，即

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta G + \Delta G_A + \Delta G_B + \Delta G_C + \Delta G_D$$

$$= \Delta G + aRT\ln\left(\frac{p_A}{1}\right) + bRT\ln\left(\frac{p_B}{1}\right) + cRT\ln\left(\frac{p_C}{1}\right) + dRT\ln\left(\frac{p_D}{1}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G + \Delta G_A + \Delta G_B + \Delta G_C + \Delta G_D$$

$$= \Delta G + aRT\ln\left(\frac{p_A}{1}\right) + bRT\ln\left(\frac{p_B}{1}\right) + cRT\ln\left(\frac{p_C}{1}\right) + dRT\ln\left(\frac{p_V}{1}\right) \qquad (1\text{-}31)$$

将式（1-31）化简，可得

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta G - RT\ln\frac{(p_C)^c\ (p_D)^d}{(p_A)^a\ (p_B)^b} \qquad (1\text{-}32)$$

由于反应是在定温定压下进行的，如果式（1-32）中压力是平衡时的压力，则

$$\Delta G = 0 \qquad (1\text{-}33)$$

因此

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln\frac{(p_C)^c\ (p_D)^d}{(p_A)^a\ (p_B)^b} \qquad (1\text{-}34)$$

$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是标准状态下摩尔吉布斯自由能的变化，在一定温度下为定值，R、T 也都是常数，所以括号中压力之比也为常数，以 $K^{\ominus}$表示，称为**标准平衡常数**，故有

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus} \qquad (1\text{-}35)$$

如果反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 数值可知，即可求出 $K^{\ominus}$值。附录 A 列出了 17 种气体反应及其标准平衡常数。

1.2.2.2　温度和压力对标准平衡常数的影响

1. 温度对标准平衡常数的影响

将吉布斯自由能与标准平衡常数的关系式对温度微分，则有

$$-\frac{\mathrm{d}(\Delta_r G_m^\ominus)}{\mathrm{d}T}=R\ln K^\ominus+RT^2\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T} \tag{1-36}$$

并与吉布斯-亥姆霍兹方程式（1-26）联立，则有

$$\Delta_r H_m^\ominus=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T} \tag{1-37}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \tag{1-38}$$

当已知标准平衡常数 $K^\ominus$时，根据式（1-38）可以计算出标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$。对式（1-38）分离变量并积分，则

$$\ln K^\ominus=-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}+C \tag{1-39}$$

式中　C——常数。

这个方程称为**范特霍夫**（Van' t Hoff）**方程**，它给出了标准平衡常数与温度的关系。

2. 压力对标准平衡常数的影响

将吉布斯自由能与平衡常数关系式（1-35）对压力微分，则

$$\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial p}=-\frac{1}{RT}\frac{\partial(\Delta_r G_m^\ominus)}{\partial p} \tag{1-40}$$

由于 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是在 0.1MPa 下确定的量，为一常数，因此，等式右边为 0。方程（1-40）表明，标准平衡常数 $K^\ominus$与压力无关。然而应该注意，这种说法并不意味着平衡组成与总压力无关。平衡系统的组成取决于总压力，并受气体的分压力所支配。惰性气体的存在并不影响标准平衡常数的数值，但却影响平衡的组成，即可使平衡发生移动。

当总压力一定时，惰性气体的存在实际起了稀释作用，它和减少反应气体的总压力效果是一致的。

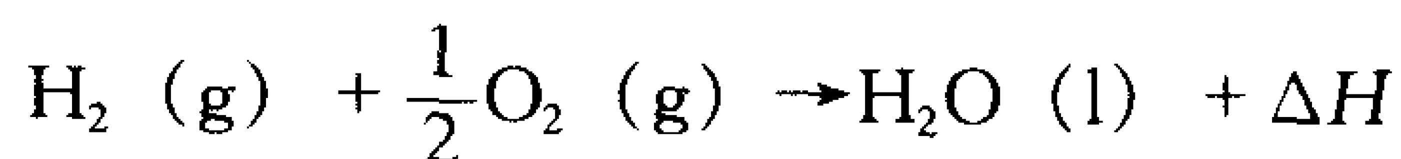
1.3　热化学

化学反应常常伴有能量的释放或吸收，燃烧反应更不例外，是放热反应。化学反应的热效应数据，对自然科学的研究、工业生产、燃料的利用及确定设备条件都是很重要的。

1.3.1　化合物的生成焓和标准摩尔生成焓

任何化合物都可看成是由单质合成的。如果在室温（298K）和 101.325kPa

下，由最稳定的单质合成某种化合物，反应中焓的增量 ΔH 即定义为化合物的生成焓。例如



$$H_2\ (g)\ +\frac{1}{2}O_2\ (g)\ \rightarrow H_2O\ (l)\ +\Delta H$$

由实验测出 $\Delta H=-285.85$kJ/mol。这就是说在室温和 101.325kPa 下，1mol 液体水由组成它的单质合成时的生成焓为 -285.85kJ/mol。在热力学范围内，无法知道内能和焓的绝对值大小，为解决实际问题的需要，规定在室温（298K）和 101.325kPa（即标准状态）下，各元素最稳定的单质的生成焓为零。有了这个规定，化合物的焓相对组成它的单质的焓称为**标准状态摩尔生成焓**或**标准摩尔生成焓**，以 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 表示，单位为 kJ/mol。某些物质的标准生成焓列于附录 B 中。例如



$$C\ (s)\ +O_2\ (g)\ \rightarrow CO_2\ (g)$$

反应的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}=-393.51$kJ/mol。有了化合物的标准摩尔生成焓，就为化学反应热效应的计算提供了方便。

1.3.2　标准摩尔反应焓

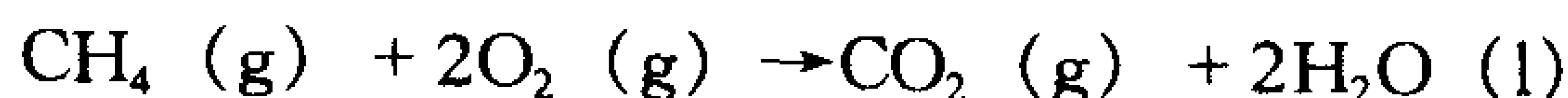
在标准压力、任何温度下，几种单质或化合物的相互反应生成产物时，放出或吸收的热量称为该化学反应的标准摩尔反应焓。它可由生成物和反应物的标准摩尔生成焓差来确定，即

$$\Delta_r H_{m,T}^{\ominus}=\sum_{PR} n_i \Delta_f H_{m,T_i}^{\ominus}-\sum_{PR}\Delta_f H_{m,T_i,j}^{\ominus} \tag{1-41}$$

式中　$\Delta_r H_{m,T}^{\ominus}$——表示温度为 T 时，101.325kPa 下的反应焓；

P、R——分别代表生成物和反应物。

例如，计算下列反应的标准摩尔反应焓



$$CH_4\ (g)\ +2O_2\ (g)\ \rightarrow CO_2\ (g)\ +2H_2O\ (l)$$

从附录 B 中分别查出生成物和反应物的标准生成焓，则摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_{m,T}^{\ominus}=[-393.51-571.70-(-74.85)]\ \text{kJ/mol}=-890.36\text{kJ/mol}$$

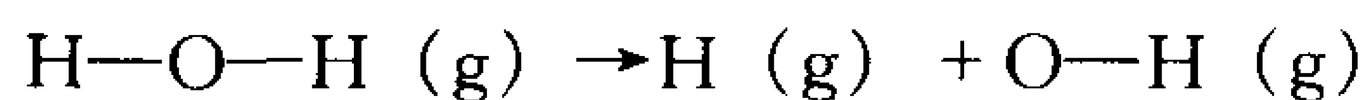
计算出的标准摩尔反应焓为负，表明该反应为放热反应。如果反应是单质，其生成物是 1mol 的化合物，则标准摩尔反应焓与标准摩尔生成焓的数值相等。

1.3.3　根据键能计算标准摩尔反应焓

当化合物的标准摩尔生成焓未知时，可用键能来计算标准摩尔反应焓。

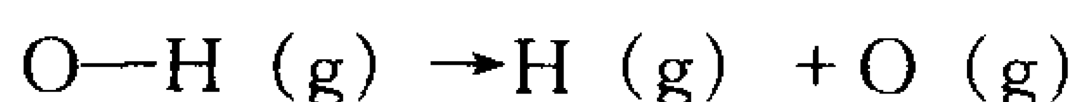
化学反应的实质，是反应物分子中的原子或原子团重新排列组合，就是化合物原键的拆散和新键的形成过程，在此过程中伴有能量的变化，并以反应焓形式表现出来。若知道分子中各原子的键能，再根据反应前后键能的变化就可以计算出反应焓的大小。在热化学中，键能是指化合物中联结各原子间能量的

平均值。例如，水分子中的键能：



$$H—O—H\ (g) \rightarrow H\ (g) + O—H\ (g)$$

$$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} = 501.87 kJ/mol$$



$$O—H\ (g) \rightarrow H\ (g) + O\ (g)$$

$$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus} = 423.38 kJ/mol$$

式中，$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$和$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}$都是氧氢键的摩尔分解能，但由于拆散的先后过程不同，所需要的能量也就不同。为了方便，热化学中就取其平均值。

$$\varepsilon_{O-H} = \frac{501.87 + 423.38}{2} kJ/mol = 462.63 kJ/mol$$

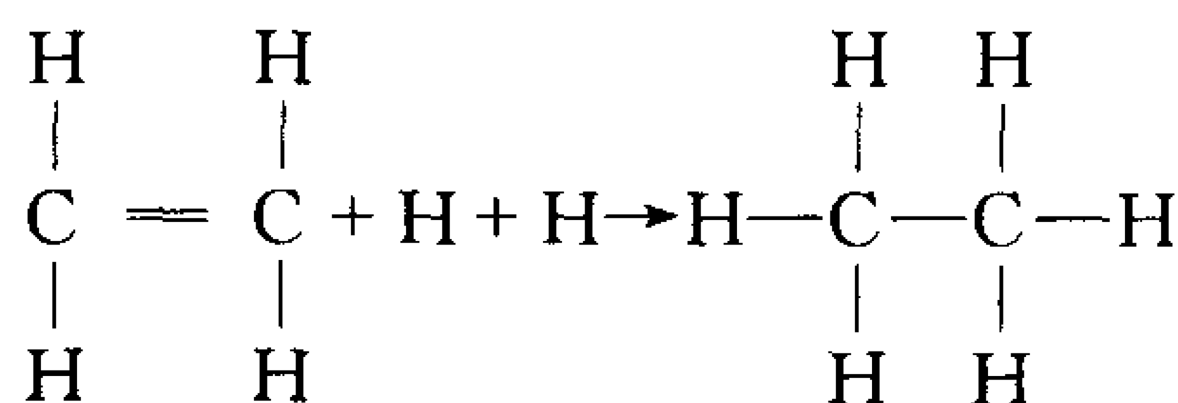
式中　ε——摩尔键能；

下标 O—H——表示氧氢键。

由此可见，用键能计算标准摩尔反应焓不很精确，但在缺少热化学数据时，用键能估算标准摩尔反应焓也是解决问题的一种方法。表 1-5 给出了几种不同原子间的键能。例如，根据键能计算乙烯氢化生成乙烷的标准摩尔反应焓，反应式如下：

表 1-5　平均键能　　（单位为 kJ/mol）

键	键能	键	键能
C—C	355.64	O—H	465.06
C=C	598.31	O—N	627.6
C≡C	828.43	N—H	368.19
C—H	410.03	P—P	20.08
C—O	359.82	S—S	209.2
C=O	723.83	Cl—Cl	238.49
C—N	338.90	Br—Br	192.46
C≡N	878.64	I—I	150.62
C—Cl	326.35	F—F	150.62
C—Br	283.33	H—Cl	430.95
C—I	267.78	H—Br	368.19
C—F	426.77	H—I	301.25
C—S	267.78	H—F	564.84
O—O	138.07	H—P	317.98
O=O	489.53	H—S	338.96
N—N	251.04	P—Cl	326.35
N≡N	941.4	P—Br	267.77
H—H	430.95	S—Cl	251.04



从反应式可以看到，C═C 和 H—H 键要拆开，C—C 和 C—H 键要合成。分裂时的键能为

$$\varepsilon_{C=C}+\varepsilon_{H-H}=(598.31+430.95)\ \text{kJ/mol}=1029.3\text{kJ/mol}$$

合成时的键能为

$$\varepsilon_{C=C}+\varepsilon_{H-H}=(355.64+2\times410.03)\ \text{kJ/mol}=1175.7\text{kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\text{输入键能}-\text{输出键能}=-146.4\text{kJ}$$

由于 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为负值，这表示 1mol 乙烯氢化合成乙烷时要放出 146.4kJ 的热量。根据乙烯和乙烷的生成焓所计算出的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-137.23\text{kJ}$。数值是近似的，因此用键能方法计算标准摩尔反应焓虽不精确，但仍有参考价值。

1.3.4 任意温度下摩尔反应焓的计算——基尔霍夫（G.Kirchhoff）定律

前面所述由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓，都是在标准条件下进行的。但在实际应用中，常用到任意温度和等压条件下摩尔反应焓的计算问题。下面讨论在任意温度下的摩尔生成焓。

对于理想气体，在等压下，焓只与温度有关。图 1-1 给出了焓随温度变化的函数关系。

一般说来，由于物质的热容量是温度的函数，因此物质的焓与温度的关系是呈非线性的。令反应物为 R，化学计量数为 ν_R，经化学反应后，得到生成物 P，化学计量数为 ν_P，即有



$$-\nu_R R\rightarrow\nu_P P$$

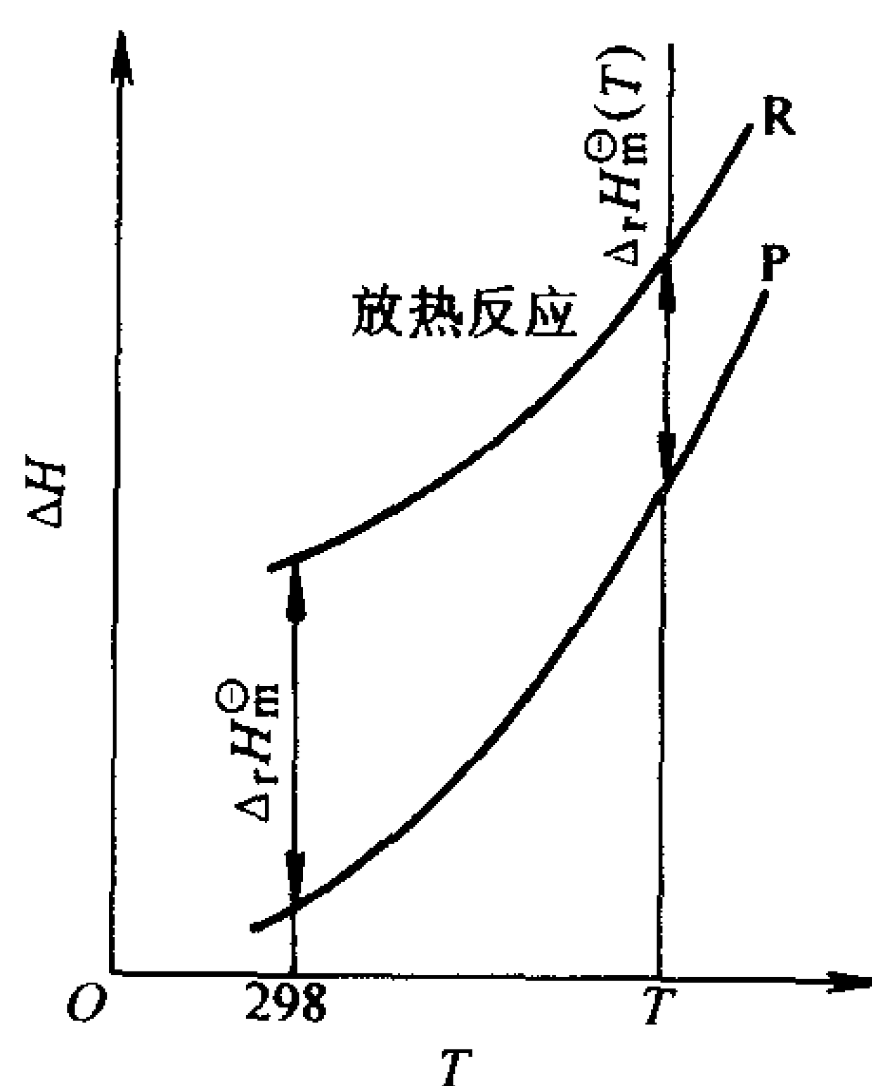


图 1-1　焓与温度的关系曲线

摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 就等于该反应中焓的变化，故有

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=-\nu_P\Delta H_m(\text{P})+\nu_R\Delta H_m(\text{R})$$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 随温度的变化由下式给出

$$\left.\frac{\mathrm{d}\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{\mathrm{d}T}\right|_p=-\nu_P\left.\frac{\mathrm{d}\Delta H_m(\text{P})}{\mathrm{d}T}\right|_p+\nu_R\left.\frac{\mathrm{d}\Delta H_m(\text{R})}{\mathrm{d}T}\right|_p$$

根据定压热容的定义可知

$$\left.\frac{\mathrm{d}\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{\mathrm{d}T}\right|_p = -\nu_P C_{p,m}(P) + \nu_R C_{p,m}(R) \tag{1-42}$$

上式表明，摩尔反应焓随温度的变化率等于生成物和反应物定压热容差，这个关系式就称为基尔霍夫定律。积分式（1-42），可得

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \int_{298}^{T}[-\nu_P C_{p,m}(P) + \nu_R C_{p,m}(R)]\mathrm{d}T + \Delta_r H_m^{\ominus}(298) \tag{1-43}$$

式中 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ (298) ——标准状态下的摩尔反应焓。

根据热容量 $C_{p,m}(P)$、$C_{p,m}(R)$随温度的变化可求得任意温度下的摩尔反应焓。若 $C_{p,m}(P)$和 $C_{p,m}(R)$与温度无关,则

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = [-\nu_P C_{p,m}(P) + \nu_R C_{p,m}(R)](T - 298\mathrm{K}) + \Delta_r H_m^{\ominus}(298) \tag{1-44}$$

反应物和生成物不止一种时，基尔霍夫定律可以推广，如下面反应



$$A + B + C \rightarrow M + N + O + \cdots$$

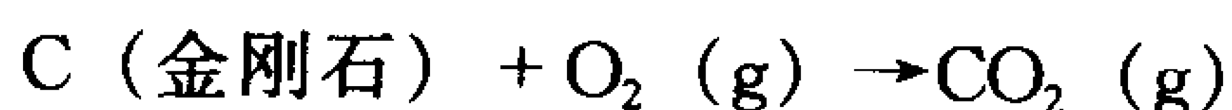
这时需将热容取为平均值，即

$$C_{p,m}(P) = \nu_A C_{p,m}(A) + \nu_B C_{p,m}(B) + \cdots = \sum_i \nu_i C_{p,m}(i)$$

$$C_{p,m}(R) = \nu_M C_{p,m}(M) + \nu_N C_{p,m}(N) + \cdots = \sum_j \nu_j C_{p,m}(j)$$

式中 ν_i、ν_j——分别代表反应物和生成物的化学计量数。

在计算摩尔反应焓时，除应注明反应物和产物所处的状态（气、液、固，分别用 g、l、s 表示）外，还应注意固态物质的晶形。不同的结晶形式，摩尔反应焓也不同。例如，碳的同素异形体——石墨和金刚石，在燃烧时标准摩尔反应焓是不同的。



C（金刚石）$+O_2$（g）$\rightarrow CO_2$（g）

的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus} = -392.92\mathrm{kJ/mol}$；



C（石墨）$+O_2$（g）$\rightarrow CO_2$（g）

的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus} = -395.39\mathrm{kJ/mol}$。因而



C（金刚石）$\rightarrow$C（石墨）

的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus} = [(-392.92) - (-395.39)]\ \mathrm{kJ/mol} = 2.47\mathrm{kJ/mol}$，这表明在定压下，1mol 金刚石转化成石墨时，要吸收 2.47kJ 的热量。

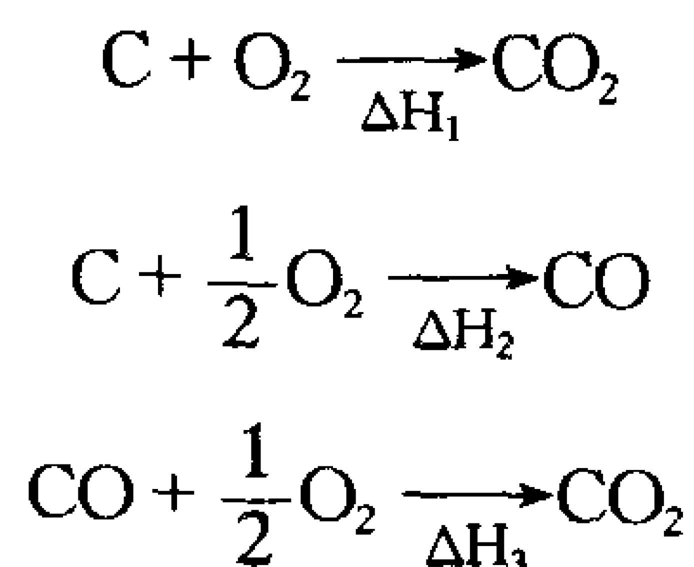
1.3.5 标准摩尔燃烧焓

标准摩尔燃烧焓是指 1mol 的燃料完全燃烧时所释放的热量，用 $\Delta_c H_m^{\ominus}$表示。要注意标准摩尔燃烧焓与标准摩尔生成焓的区别。标准摩尔燃烧焓是针对反应物而言的，而标准摩尔生成焓是针对生成物的。一些物质的标准摩尔燃烧焓列于附录 C 中。

1.3.6　热化学定律

1840 年，俄国化学家盖斯（Hess）在大量实验基础上指出，反应的热效应只与起始状态和终了状态有关，而与变化的途径无关，这就是**盖斯定律**，也称**热效应总值一定定律**。盖斯定律只对定压或定容过程才是正确的。前面已经说明，定压热效应与焓相对应，定容热效应与内能相对应，而焓与内能都是状态函数，只与始态和终态有关，而与反应所经过的途径无关。所以说盖斯定律是热力学第一定律的必然结果。

盖斯定律的作用在于，当一个化学反应的热效应不易被准确测出或根本不可能测定时，利用盖斯定律却很容易确定下来。例如反应：$C+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$，当碳燃烧时不可能全部生成 CO，而总会产生一部分 CO_2，所以不可能用实验方法测定上述反应的热效应。按下列步骤可容易地确定反应的热效应。

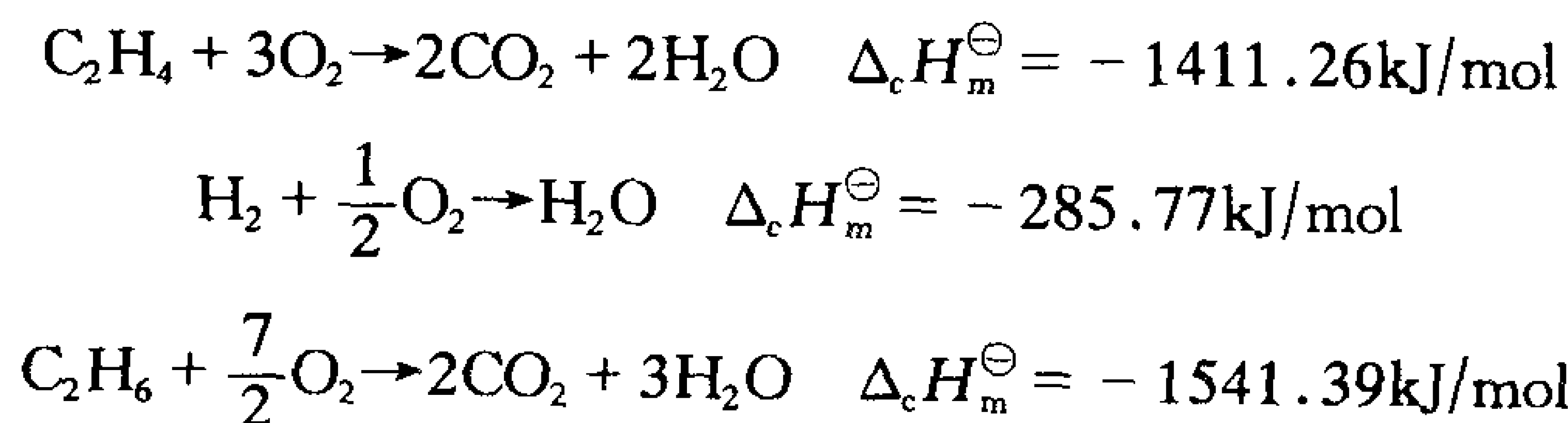


$$C+O_2 \xrightarrow[\Delta H_1]{} CO_2$$

$$C+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\Delta H_2]{} CO$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\Delta H_3]{} CO_2$$

已知 $\Delta H_1=\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}=-393.51\text{kJ/mol}$　$\Delta H_3=\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}=-282.92\text{kJ/mol}$，所以碳和氧反应生成 CO 的反应焓 $\Delta H_2=\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}=\Delta H_1-\Delta H_3=-110.59\text{kJ/mol}$。从这个例子可以看出，热化学方程可以像代数方程式那样进行运算，从一些容易测定的反应数据求出一些难以测定的反应数据。根据盖斯定律，还可以从已知反应物和生成物的标准摩尔燃烧焓确定标准摩尔反应焓。例如求 $C_2H_4+H_2 \rightarrow C_2H_6$ 的标准摩尔反应焓，需先写出乙烯、氢和乙烷的燃烧反应：



$$C_2H_4+3O_2 \rightarrow 2CO_2+2H_2O \quad \Delta_c H_m^{\ominus}=-1411.26\text{kJ/mol}$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad \Delta_c H_m^{\ominus}=-285.77\text{kJ/mol}$$

$$C_2H_6+\frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2+3H_2O \quad \Delta_c H_m^{\ominus}=-1541.39\text{kJ/mol}$$

根据盖斯定律，可以从前两式之和减第三式，即可求出反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-155.64\text{kJ/mol}$，由此可见盖斯定律给实际应用带来了很多方便。

1.3.7　绝热燃烧温度

现假定在一孤立系统内，气体混合物发生了燃烧反应，并有放热现象。若该混合物（从规定的初始温度和压力下）经绝热定压过程达到化学平衡，该系

统最终达到的温度称为定压绝热火焰温度，以 T_f 表示。该温度取决于初始温度、压力和反应物的成分。

由于系统是绝热的，因此反应物经过燃烧反应生成平衡产物的过程中，反应所释放出的热量都用于提高系统内气体混合物的温度。以 ΔH_R 表示反应物的总焓，ΔH_P 表示平衡条件下生成物的总焓。由于是绝热的，故有

$$\Delta H_R = \Delta H_P \tag{1-45}$$

燃烧产物在最终态时的总焓是各组分的摩尔生成焓之和加上燃烧产物从标准状态达到最终状态时焓的增加量，即

$$\Delta H_P = \sum_P n_i \Delta_f H_{m,i} + \sum_P \int_{298}^{T_f} n_i C_{p,i} \mathrm{d}T \tag{1-46}$$

式中 n_i——i 组分的物质的量。

而反应物的总焓应为全部反应物的摩尔生成焓之和，即

$$\Delta H_R = \sum_R n_j \Delta_f H_{m,j} \tag{1-47}$$

式中 n_j——j 组分的物质的量。

代入式（1-45)，有

$$\sum_P \int_{298}^{T_f} n_i C_{p,i} \mathrm{d}T = \sum_R n_j \Delta_f H_{m,j} - \sum_P n_i \Delta_f H_{m,i} \tag{1-48}$$

该式的右边即为已知的反应焓，但符号相反。上式中，如能知道最终产物的成分，则未知数只有一个 T_f。由于最终产物的成分又取决于所求的绝热火焰温度 T_f,这样，在系统中存在两个相互依赖的未知量，即平衡成分和最终温度 T_f。

1.4 化学反应速率

1.4.1 基本定义

化学反应速率是指在化学反应中，单位时间内反应物质（或燃烧产物）的浓度改变率，一般常用符号 w 来表示。

反应物质（或燃烧产物）的浓度可用该物质在单位体积中的物质的量来表示，即

$$c = \frac{n}{V} \tag{1-49}$$

式中 c——反应物质（或燃烧产物）的浓度，单位为 $\mathrm{mol/m^3}$；

n——反应物质（或燃烧产物）的物质的量，单位为 mol；

V——反应物质（或燃烧产物）所占体积，单位为 $\mathrm{m^3}$。

若
$$M = mN_A$$
式中　M——表示该物质的摩尔质量，单位为 kg/mol；

N_A——阿伏加德罗（Avogadro）常数；$N_A = 6.02\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$；

m——表示该物质的分子质量，单位为 kg/分子。

则该物质在单位体积中的分子数 N（单位为分子/m^3）为
$$N = cN_A \tag{1-50}$$
该物质的密度 ρ（单位为 kg/m^3）为
$$\rho = mN \tag{1-51}$$
将式（1-50）代入式（1-51），有
$$\rho = mcN_A = cM \tag{1-52}$$
而该物质的分压力 p（单位为 Pa），由气体状态方式可知
$$p = nkT = cRT \tag{1-53}$$
式中　k——玻耳兹曼（Boltzmann）常数，$k = 1.38\times10^{-23}$J/K；

R——气体常数，$R = 8314.4$J/（mol·K）；

T——该物质的热力学温度，单位为 K。

假如在时刻 τ 时，反应物质的浓度为 c，在时间 $d\tau$ 以后反应物质浓度由于化学反应减少到 $c-dc$，则反应速率 w［单位为 mol/（m^3·s)］定义为
$$w = -\frac{dc}{d\tau} \tag{1-54}$$
式中　负号——表示反应物质的浓度随时间的增加而减少。

假如所有的反应物质共占有体积 V（单位为 m^3），则在单位时间内，其反应物质总浓度的变化称为总反应速率 $\overline{w}_z$（单位为 mol/s），故而
$$\overline{w}_z = -\int_V \frac{dc}{d\tau}dV \tag{1-55}$$
如果反应速率在整个体积 V 都相同，则
$$\overline{w}_z = -\frac{dc}{d\tau}V \tag{1-56}$$
即
$$\overline{w}_z = wV \tag{1-57}$$

化学反应速率既可用单位时间内反应物浓度的减少来表示，也可用单位时间内生成物（燃烧产物）浓度的增加来表示。即在反应过程中，反应物浓度不断降低，而生成物的浓度不断升高。所以反应速率亦可由下式表示
$$w = \frac{dc'}{d\tau} \tag{1-58}$$
式中　c'——表示在其时刻 τ 的生成物的浓度，单位为 mol/m^3。

某一化学反应的反应物质为 A_1，A_2，A_3，…，而其生成物为 B_1，B_2，B_3，…，此反应的化学方程式有下列形式：



$$a_1A_1+a_2A_2+a_3A_3+\cdots=b_1B_1+b_2B_2+b_3B_3+\cdots$$

即

$$\sum a_iA_i=\sum b_kB_k \tag{1-59}$$

式中 a_i——表示某 i 反应物在反应过程中消耗的化学计量数；

b_k——表示某 k 生成物在反应过程中生成的化学计量数。

故而式（1-59）给出了反应物物质的量和生成物物质的量的比例关系。对于某 i 种反应物的浓度降低速率与某 k 种生成物的浓度增加速率之间的关系为

$$-\frac{1}{a_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\tau}=\frac{1}{b_k}\frac{\mathrm{d}c_k'}{\mathrm{d}\tau} \tag{1-60}$$

或

$$-\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\tau}=\frac{a_i}{b_k}\frac{\mathrm{d}c_k'}{\mathrm{d}\tau} \tag{1-61}$$

式中 c_i、c_k'——分别表示某 i 种反应物和某 k 种生成物的浓度，单位为 $\mathrm{mol/m^3}$。

式（1-61）即表示化学反应的某反应物浓度的降低速率与某生成物形成速率成正比。

1.4.2 质量作用定律

化学反应速率与各反应物质的浓度、温度、压力，以及各物质的物理化学性质有关。

质量作用定律是说明化学反应速率在一定温度下与反应物质浓度的关系。

按照质量作用定律：当温度不变时，某化学反应的反应速率是与该瞬间各反应物浓度的乘积成正比例的，如果该反应按某化学反应方程式的关系一步完成，则每种反应物浓度的方次即等于化学反应方程式中的反应化学计量数，所以由式（1-59）可写出其反应速率的关系式为

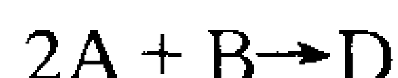
$$w=-kc_{A_1}^{a_1}c_{A_2}^{a_2}c_{A_3}^{a_3}\cdots \tag{1-62}$$

式中 k——反应速率常数，它与反应物的浓度无关，其单位由反应物浓度的单位来决定。

当各反应物浓度均为 1 时，则速率常数 k 在数值上等于反应速率，所以 k 亦称为比速率，数值 k 取决于反应的温度以及反应物的物理化学性质。

质量作用定律亦可在气体分子运动理论的基础上利用分子之间碰撞次数的计算来论证。

例如，对下列一步完成的化学反应来讲：



$$2A + B \rightarrow D$$

由于 2 个 A 分子及 1 个 B 分子同时相碰撞的机会是与它们的浓度乘积成正比例，如果化学反应是由于分子之间的相碰撞而引起的话，那么对于一步完成的化学反应 2A + B = D 来讲，其化学反应速率与其 2 个 A 分子和 1 个 B 分子同时相碰撞的机会成正比，所以亦就论证了反应速率与各反应物浓度的乘积成正比的质量作用定律。

其化学反应速率表示为

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_A c_B = kc_A^2 c_B \qquad (1\text{-}63)$$

式中　c_A——表示 A 分子的浓度，单位为 mol/m^3；

　　　c_B——表示 B 分子的浓度，单位为 mol/m^3。

在应用质量作用定律时应注意：*要正确地判断反应物浓度对反应速率影响的程度，必须由实验方法来测出反应物浓度所影响反应速率的方次，以及由试验了解其化学反应的机理，所以在明确了该化学反应的真实过程，并能写出反映反应过程的动力反应式后，才能应用质量作用定律来判断该动力反应式中浓度对反应速率的影响。*

应该指出，除了一步完成的简单的化学反应以外，还有所谓复杂反应。在复杂反应中，所形成的最终产物是由几步反应所完成的，故而化学反应方程式并非表示整个化学反应的真正过程，所以无法用质量作用定律直接按照该化学反应方程式来判断其反应物浓度对反应速率的影响关系。

1.4.3　反应级数

当由实验测得化学反应的反应速率与浓度的关系为下列关系式时，即

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc \qquad (1\text{-}64)$$

这说明*反应速率只与反应物浓度一次方成正比*，这个反应称为**一级反应**。

若以 n 表示化学反应级数，则对一级反应的化学反应来讲，$n = 1$。

如由实验测得化学反应的反应速率与浓度的关系为

$$w = -\frac{dc_{A1}}{d\tau} = kc_{A1}c_{A2} \quad 或 \quad w = -\frac{dc_{A2}}{d\tau} = k'c_{A1}c_{A2} \qquad (1\text{-}65)$$

或当 $c_{A1} = c_{A2}$时，则

$$w = -\frac{dc_{A1}}{d\tau} = kc_{A1}^2 \quad 或 \quad w = -\frac{dc_{A2}}{d\tau} = k'c_{A2}^2 \qquad (1\text{-}66)$$

式（1-65）及式（1-66）表示出反应速率与各反应物浓度之间的关系，其各反应物浓度的方次之和为 2，这种反应为二级反应，即反应级数 $n = 2$。

依此类推。对于一般情况，如果由实验所测得的反应速率与反应物 A_1，A_2，A_3，…浓度的关系为

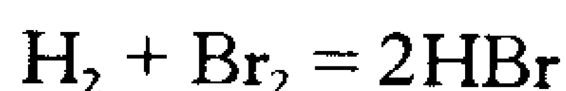
$$w = kc_{A1}{}^{a}c_{A2}{}^{b}c_{A3}{}^{c}\cdots \tag{1-67}$$

则反应级数 n 即为各浓度方次之和，即

$$n = a + b + c + \cdots \tag{1-68}$$

应该指出，化学反应的反应级数是由实验测得的，而化学反应方程式并非代表化学反应的真正过程，所以在化学反应方程式中所表示的反应物分子数 Σa_i，并不与该反应的反应级数 n 相等，不过对某些化学反应来讲，由实验测得的反应级数与化学反应方程式中所表示的反应物分子数 Σa_i 是相等的，但这仅仅是巧合。

例如，H_2 和 Br_2 相互作用的化学反应方程式为



$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

可见，在此化学反应中所表示反应分子数等于 2，但实际上由实验测得的反应级数为 3/2。

由典型的化学静力学可知，参加化学反应的分子数必为简单数的整数倍，即参加反应的总和分子数必为整数，但是化学反应的反应级数则时常出现分数。因而**必须将反应级数和参加反应的分子数区分开**。

反应级数概念的提出，对各类反应的反应级数的研究是很有意义的，因为由实验测得的反应级数，不仅可以知道其反应速率与浓度之间的关系，而且还可以获得这个反应的反应机理的一些信息，从而加深了对物质结构及化学变化的了解。

下面举出由实验来测得反应级数的一种方法。

在一般情况下，化学反应速率 w 由式（1-67）所表示，为了便于说明起见，假如该化学反应仅有两个反应物参加反应，则反应速率改写为

$$w = kc_{A1}{}^{a}c_{A2}{}^{b} \tag{1-69}$$

式中的各反应物的浓度方次 a 及 b 由实验方法测出。

首先若取 A_1 的浓度远远超过 A_2 的浓度，即 $c_{A1} \gg c_{A2}$，则在反应进行过程中，可认为反应物 A_1 的浓度实际上是不变的，这时反应速率公式，即式（1-69），可改写为

$$w_{A2} = k'c_{A2}^{b} \tag{1-70}$$

在实验中，根据不同的浓度 c_{A2}数值，测出相应的反应速率 w_{A2}值。

然后使 A_2 的浓度远远超过 A_1 的浓度，即 $c_{A2} \gg c_{A1}$，则可认为反应物 A_2 在反应过程中浓度是不改变的，这时，反应速率为

$$w_{A1} = k'c_{A1}{}^{a} \tag{1-71}$$

同样根据不同的浓度 c_{A1}数值，测出相应的反应速率 w_{A1}值，其中

$$k' = kc_{A1}{}^{a} \text{ 及 } k'' = kc_{A2}{}^{b}$$

求解式（1-70）和式（1-71）可求得 a 和 b，则反应级数

$$n = a + b$$

1.4.4　一级反应

所谓**一级反应**，其反应速率与浓度之间的关系为

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc \tag{1-72}$$

若假定反应速率常数 k 为常数，且有初始条件 $\tau = 0$ 时，反应物的浓度 $c = c_0$，则有

$$c = c_0 e^{-k\tau} \tag{1-73}$$

式（1-73）即给出了在一级反应中，反应物浓度随时间的变化规律。

在实际应用中，反应物浓度与时间的关系常用另外一种形式来表示。

若以 c_x 表示在 τ 时刻时，反应物消耗的浓度，则在 τ 时刻时，反应物浓度降低为 $c = c_0 - c_x$，则有

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{dc_x}{d\tau} \tag{1-74}$$

初始条件为 $\tau = 0$ 时，$c_x = 0$，则有

$$c_x = c_0 \left(1 - e^{-k\tau}\right) \tag{1-75}$$

由以上分析可知：

1）由式（1-73）可知，若采用坐标（ln$c$，τ）时，则反应物浓度的对数 ln$c$ 与时间 τ 的关系为一直线，若实验的数据符合这个规律，便可确定它是一级反应，直线的斜率即为反应速率常数 k，单位为 s^{-1}。

2）由式（1-73）可知，当时间 $\tau \to \infty$，则 $c \to 0$。说明在一级反应中，要使反应物全部耗尽，则必须经过无限长的时间。

3）从式（1-73）还可看出一级反应的另一特征，即不论反应物的初始浓度 c_0 为多少，只要经历时间 τ 相同，某瞬时间浓度 c 和初始浓度 c_0 的比值 c/c_0 保持不变。换言之，若要保持 c/c_0 比值相同，则必须经过相同的时间。

若经过一定时间 τ 后，反应物的浓度降为初始浓度 c_0 的一半时，即 $c = (1/2)\ c_0$，则由式（1-73）可知

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{c_0}{(1/2)\ c_0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6932}{k} \tag{1-76}$$

假定反应速率常数 k 不变时，则不论反应物的初始浓度为多少，其降低一半浓度所需的时间 $\tau_{1/2}$均为相同，一般称 $\tau_{1/2}$为**半衰期**。式（1-76）亦说明，半

衰期只与反应速率常数成反比关系。

1.4.5 二级反应

二级反应可有两种情况：

1）当 $c_{A1} \neq c_{A2}$时，由式（1-65）可知，反应速率

$$w = -\frac{dc_{A1}}{d\tau} = kc_{A1}c_{A2}$$

或

2）当 $c_{A1} = c_{A2}$时，由式（1-66）可知，则反应速率

$$w = -\frac{dc_{A1}}{d\tau} = kc_{A1}^2$$

1. 首先来分析第二种情况

式（1-66）可改写为

$$-\frac{dc_{A1}}{c_{A1}^2} = k d\tau \tag{1-77}$$

初始条件为：当 $\tau = 0$ 时，$c_{A1} = c_{A1,0}$，其中 $c_{A1,0}$为反应物质 A_1 的初始浓度。则有

$$\frac{1}{c_{A1}} - \frac{1}{c_{A1,0}} = k\tau \tag{1-78}$$

同样，如果在某时刻 τ 时，反应物浓度 c_{A1}用 $c_{A1,0} - c_x$ 来代替，则式（1-78）可改写为

$$k = c_x / [\tau c_{A1,0} (c_{A1,0} - c_x)] \tag{1-79}$$

由以上二级反应的第一种情况来看，可知

1）由式（1-78）可知，若用坐标$\left(\frac{1}{c_{A1}},\ \tau\right)$来表示，则反应物浓度与时间的关系为一直线，若试验数据符合这个关系，则可确定该反应为二级反应，直线的斜率即是反应速率常数 k，若时间单位为 s，浓度单位为 mol/m^3，则 k 的单位是 $m^3/(mol \cdot s)$。

2）当时间 $\tau \to \infty$时，则 $c \to 0$，说明在二级反应中，要使反应物全部耗尽，亦必须经过无限长的时间。

3）若以 $c_{A1} = (1/2)\ c_{A1,0}$代入式（1-78），则得半衰期 $\tau_{1/2}$的表示式为

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A1,0}} \tag{1-80}$$

所以在二级反应中，半衰期 $\tau_{1/2}$将不是常数，而与反应物的初始浓度 $c_{A1,0}$成反比。

2. 现在分析第一种情况

如果两个参加反应的物质 A_1 及物质 A_2，其初始浓度及瞬时浓度并不相等，则反应速率的表达式如式（1-65）所示。

假定在反应过程中，反应物 A_1 及反应物 A_2 所消耗的浓度 c_x 是相等的，则可把式（1-65）改写为

$$w = -\frac{dc_{A1}}{d\tau} = k(c_{A1,0} - c_x)(c_{A2,0} - c_x) \tag{1-81}$$

初始条件为：当 $\tau = 0$ 时，$c_x = 0$，则有

$$k\tau = \frac{1}{(c_{A1,0} - c_{A2,0})}\left[\ln \frac{c_{A1,0}(c_{A1,0} - c_x)}{c_{A1,0}(c_{A2,0} - c_x)}\right] \tag{1-82}$$

由以上二级反应的第一种情况来看，可知：

1）由式（1-82）可知，若采用坐标 $\left[\ln \frac{c_{A2,0}(c_{A2,0} - c_x)}{c_{A2,0}(c_{A2,0} - c_x)}, \tau\right]$ 时，则可以得到一条直线，其斜率为 $\frac{1}{k(c_{A1,0} - c_{A2,0})}$。若由实验测得的数据符合这个关系，则为二级反应。若时间的单位为 s，浓度的单位为 mol/m^3，则反应速率常数的单位为 m^3/（mol·s)。

2）当 $\tau \to \infty$ 时，则 $c_{A1,0} = 0$，或 $c_{A2,0} = 0$，说明必须经过无限长的时间 τ 后，初始浓度比较小的反应物才全部耗尽。

3）对于第一种情况二级反应的半衰期，亦可以同样求得。假如反应物 A_1 的初始浓度大于反应物 A_2 的初始浓度，即 $c_{A1,0} > c_{A2,0}$，则在反应所消耗的浓度相等的条件下，反应物 A_2 必然先达到其初始浓度的一半。

令 $c_x = c_{A2,0}/2$，则得半衰期 $\tau_{1/2}$ 为

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(c_{A1,0} - c_{A2,0})}\ln \frac{(c_{A1,0} - c_{A2,0})}{c_{A1,0}} \tag{1-83}$$

反过来，如果反应物 A_1 的初始浓度小于反应物 A_2 的初始浓度，则半衰期 $\tau_{1/2}$ 为

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(c_{A1,0} - c_{A2,0})}\ln \frac{c_{A2,0}}{(c_{A2,0} - c_{A1,0})} \tag{1-84}$$

可见，对二级反应来讲，半衰期不再是常数，而与反应物的初始浓度有关。

1.4.6 复合反应

复合反应的动力学较为复杂，它往往是由一系列简单反应所构成的。下文将讨论某些较为简单的情况。

1.4.6.1 对行反应

最简单的**对行反应**可由下式来表示



$$A \xrightarrow{k} B \qquad (1\text{-}85)$$
$$A \xleftarrow[k']{} B$$

假如两个方向的化学反应都为一级时，则其反应速率的关系式可如下表示：

令 $c_{A,0}$表示反应开始时反应物 A 的初始浓度，且产物 B 的初始浓度为 0。经过时刻 τ 后，反应物 A 消耗了 c_x 浓度，这时反应物的浓度变成 $c_{A,0}-c_x$。若假定反应物 A 每消耗一个单位浓度，即同时形成一个单位浓度的产物 B，对于逆反应若消耗一个单位浓度的 B，即产生一个单位浓度的 A。故而经过时刻 τ 后，即形成 c_x 浓度产物 B。这样，在某时刻 τ，对行反应的反应速率为

$$-\frac{\mathrm{d}\,(c_{A,0}-c_x)}{\mathrm{d}\tau}=k\,(c_{A,0}-c_x)\,-k'c_x$$

即

$$-\frac{\mathrm{d}c_x}{\mathrm{d}\tau}=kc_{A,0}-\,(k+k')\,c_x \qquad (1\text{-}86)$$

式中　k、k'——分别表示正向及逆向的反应速率常数。

有初始条件，$\tau=0$ 时，$c_x=0$，则式（1-86）可解

$$\ln\frac{kc_{A,0}}{kc_{A,0}-\,(k+k')\,c_x}=\,(k+k')\,\tau \qquad (1\text{-}87)$$

此即为对行反应的**反应速率积分式**。

若对行反应达到平衡时，反应物 A 的浓度将不再随时间而变化，这时产物 B 的浓度为 c_e（下标 e 表示平衡浓度），则有

$$kc_{A,0}=\,(k+k')\,c_e \qquad (1\text{-}88)$$

将式（1-88）代入式（1-87）有

$$\ln\frac{c_e}{c_e-c_x}=\,(k+k')\,\tau \qquad (1\text{-}89)$$

式（1-89）可以写成指数形式

$$c_x=\frac{kc_{A,0}}{k+k'}\left[1-e^{-(k+k')\tau}\right] \qquad (1\text{-}90)$$

当 $\tau\to\infty$时，有

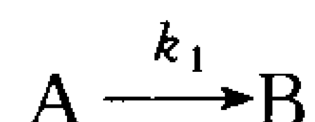
$$c_\infty=\frac{kc_{A,0}}{k+k'}c_e \qquad (1\text{-}91)$$

可见，在对行反应中，即使经过了无限长的时间以后，反应物 A 的浓度仍不会趋向于 0，而是等于它的平衡浓度。

1.4.6.2　平行反应

现讨论最简单的平行反应中反应物浓度与时间的关系。

若**平行反应**有如下的形式



$$A \xrightarrow{k_1} B$$

同时



$$A \xrightarrow{k_2} C \tag{1-92}$$

表示反应物 A 经反应后形成产物 B 的同时，又形成产物 C，这两个反应是平行进行的，在进行过程中没有任何关联。

假设这两个平行反应都是一级反应，反应物 A 的初始浓度为 $c_{A,0}$，在经过时刻 τ 后，反应物 A 消耗了 c_x 浓度，与此同时，所形成的产物 B 的浓度为 c_{x1}，产物 C 的浓度为 c_{x2}，则有

$$c_x = c_{x1} + c_{x2} \tag{1-93}$$

在某时刻 τ，形成产物 B 的反应速率为

$$\frac{dc_{x1}}{d\tau} = k_1 \ (c_{A,0} - c_x) \tag{1-94}$$

式中　k_1——形成产物 B 的反应速率常数。

同理有

$$\frac{dc_{x2}}{d\tau} = k_2 \ (c_{A,0} - c_x) \tag{1-95}$$

式中　k_2——形成产物 C 的反应速率常数。

总的反应速率即为两个平行反应的反应速率之和，即

$$-\frac{d \ (c_{A,0} - c_x)}{d\tau} = \frac{dc_x}{d\tau} = \frac{dc_{x1}}{d\tau} + \frac{dc_{x2}}{d\tau} \tag{1-96}$$

将式（1-94）和式（1-95）代入式（1-96），有

$$\frac{dc_x}{d\tau} = \ (k_1 + k_2) \ (c_{A,0} - c_x) \tag{1-97}$$

初始条件为：当 $\tau = 0$ 时，$c_x = 0$，解得

$$c_x = c_{A,0} \ [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}] \tag{1-98}$$

将式（1-98）代入式（1-94）和式（1-95）分别求解，可以得到两个平行反应的解

$$c_{x1} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A,0} \ [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}] \tag{1-99}$$

$$c_{x2} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A,0} \ [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}] \tag{1-100}$$

将上两式相除得到

$$c_{x1}/c_{x2} = k_1/k_2 \tag{1-101}$$

式（1-101）表示，在任何时刻，产物B及产物C的浓度均有一定的比值 k_1/k_2。

1.4.6.3 连续反应

下式表示一种最简单的**连续反应**



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{1-102}$$

即反应物A经反应后形成产物B，与此同时，产物B又反应而形成另一产物C，并且各个反应互不相关。

假定在连续反应中，都为一级反应。在反应开始时，反应物的浓度为 $c_{A,0}$，经过时刻 τ 后，反应物A消耗了 c_x 浓度，与此同时，有部分产物B又反应成产物C，此时，形成的产物C的浓度为 c_y，则产物B的浓度为 c_x-c_y。

在某时刻 τ，反应物A的反应速率为

$$-\frac{dc_A}{d\tau}=-\frac{d(c_{A,0}-c_x)}{d\tau}=\frac{dc_x}{d\tau}=k_1(c_{A,0}-c_x) \tag{1-103}$$

此时产物C的形成速率为

$$\frac{dc_y}{d\tau}=k_2(c_x-c_y) \tag{1-104}$$

产物B的形成速率为

$$\frac{d(c_x-c_y)}{d\tau}=k_1(c_{A,0}-c_x)-k_2(c_x-c_y) \tag{1-105}$$

有初始条件 $\tau=0$，$c_x=0$，解式（1-103），得

$$c_x=c_{A,0}(1-e^{-k_1\tau}) \tag{1-106}$$

将式（1-105）代入式（1-104），得

$$\frac{dc_y}{d\tau}+k_2c_y=k_2[c_{A,0}(1-e^{-k_1\tau})] \tag{1-107}$$

有初始条件 $\tau=0$，$c_y=0$，则最终可求得

$$c_y=c_{A,0}\left[1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1\tau}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2\tau}\right] \tag{1-108}$$

$$c_x-c_y=\frac{c_{A,0}k_1}{k_2-k_1}(e^{-k_1\tau}-e^{-k_2\tau}) \tag{1-109}$$

图1-2所示的曲线即表示反应物A、产物B和C随时间变化的关系。

由图1-2可知，反应物A的浓度，随时间之增加，从初始浓度 $c_{A,0}$ 很快地减少而逐渐趋向于零。产物C的浓度从零逐渐增加，最后应趋向于 $c_{A,0}$，而产物B的浓度则开始一段时间内是增加的，然后又逐渐减少。在一定的时刻，B的浓度达到最大值。其最大值可由式（1-109）求导而得。

达到最大时的时刻

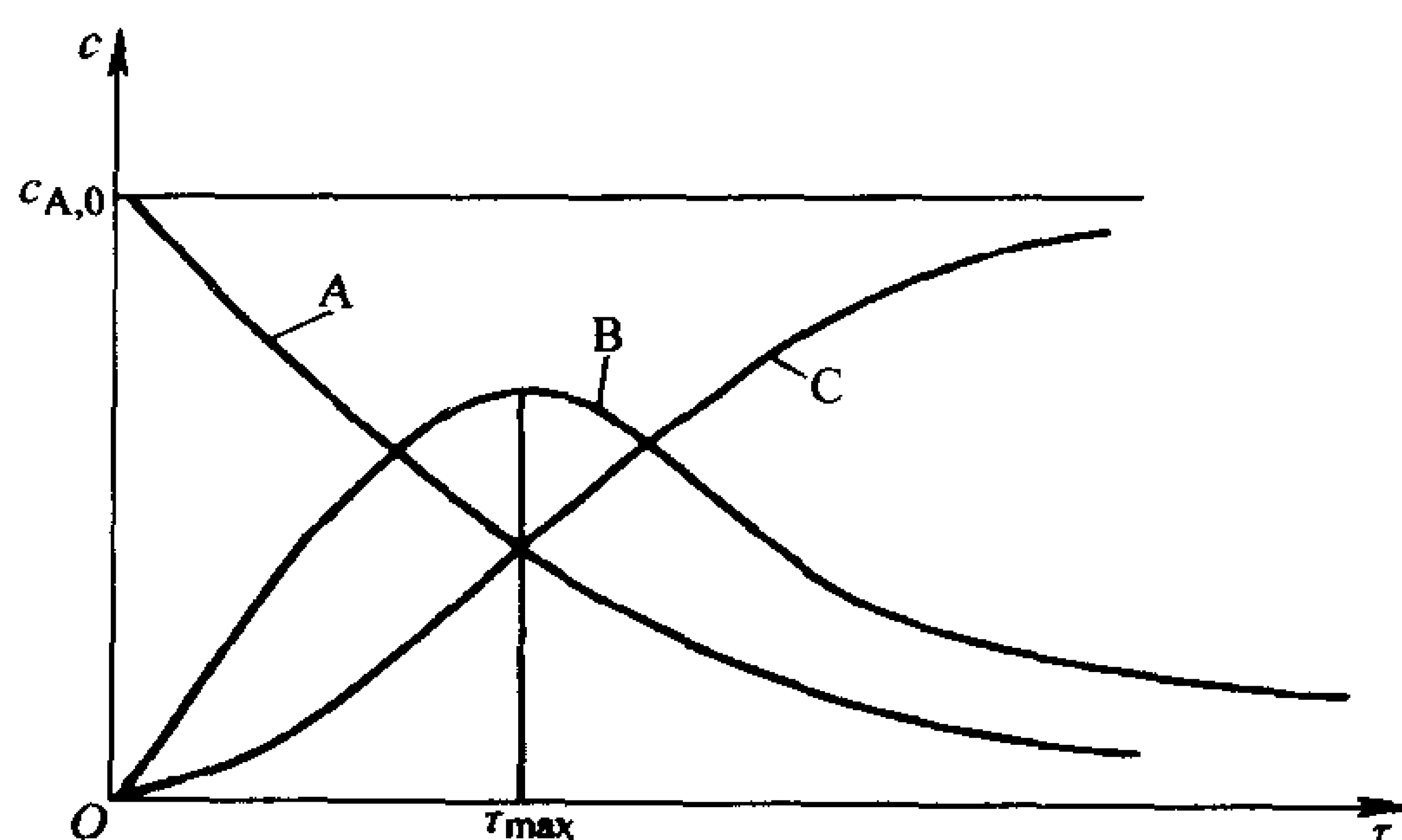


图 1-2　反应物 A、产物 B 及产物 C 随时间 τ 变化的关系

$$\tau_{max}=\frac{\ln\ (k_1/k_2)}{k_1-k_2} \tag{1-110}$$

产物 B 的最大浓度则为

$$(c_x-c_y)_{max}=c_{A,0}\frac{k_2}{k_1}\ \frac{k_2}{k_1-k_2} \tag{1-111}$$

1.5　各种参数对化学反应速率的影响

1.5.1　温度对化学反应速率的影响——阿累尼乌斯（Arrhenius）定律

试验表明，大多数的化学反应速率是随着温度升高而上升很快，范特霍夫由试验数据归纳了反应速率随温度升高而增加的近似规律，即对于一般反应来讲，当温度升高 10K，则化学反应速率在其他条件不变的情况下将增至 2～4 倍，即为**范特霍夫反应速率和温度的近似关系**。

如果化学反应在反应物浓度相等的条件下来比较其反应速率与温度的关系，则可用反应速率常数 k 来表示。范特霍夫的数学表示式为

$$\eta_T=\frac{k_{T+10K}}{k_T}\approx\ (2\sim4) \tag{1-112}$$

式中　η_T——反应速率的温度因数；

k_T、k_{T+10K}——分别为温度 T 和 $T+10K$ 时的反应速率常数。

例如，当温度比原有温度增加 100K 时，则反应速率将随之增加 $2^{10}\sim4^{10}$倍，即平均要增加 $3^{10}=59049$ 倍，可见温度对反应速率的影响是很巨大的。

但应该指出，并非所有的化学反应都遵循此规律，有些化学反应的反应速率却是随温度的升高而降低的。如图 1-3 所示，其中仅有图 1-3a 符合范特霍夫

规律，而图 1-3b、1-3c、1-3d 则不然。但大多数化学反应都能近似地符合范特霍夫规律，而以下的讨论只限于该类反应。

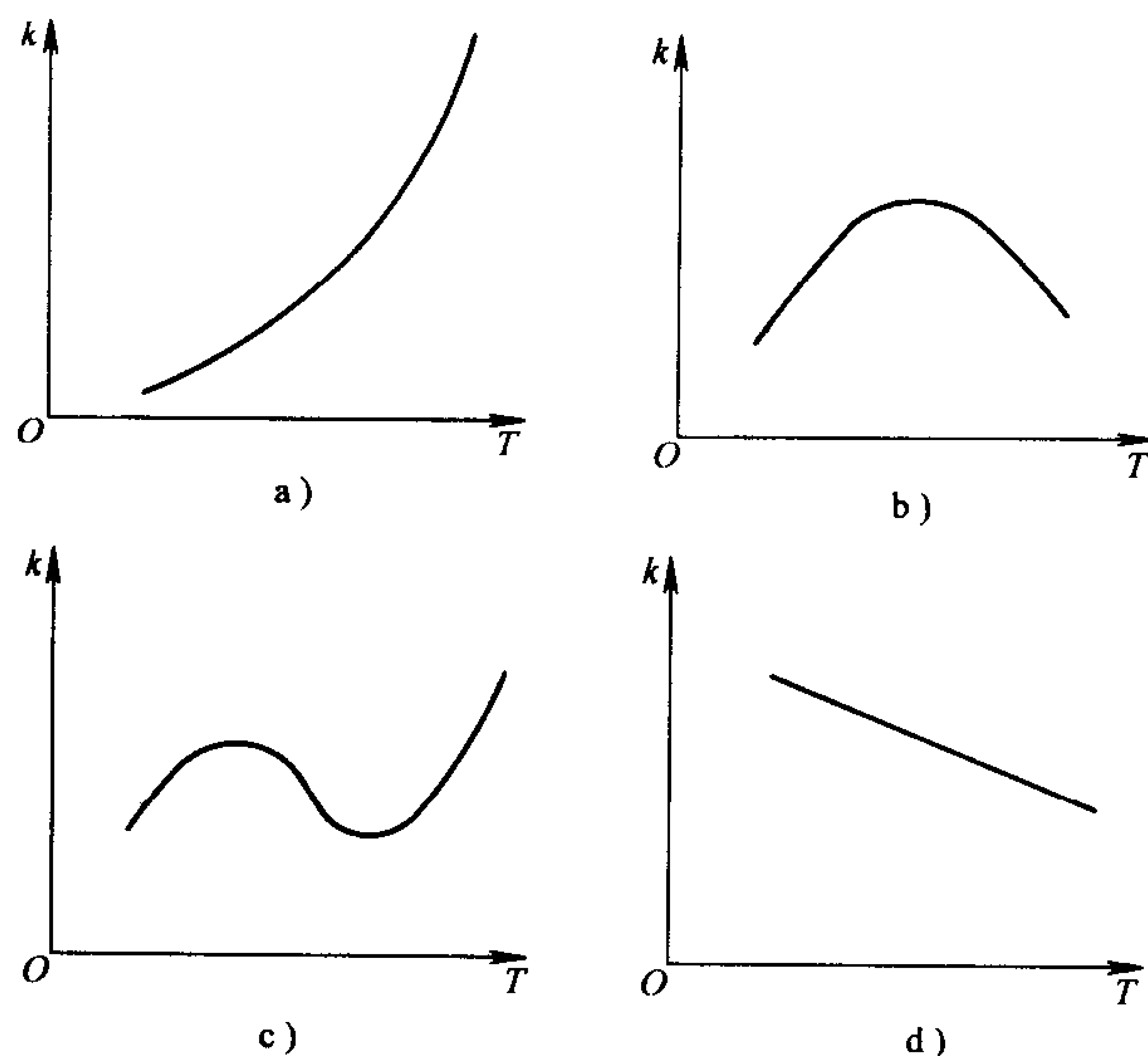


图 1-3 反应速率常数与热力学温度之间的关系

阿累尼乌斯（Arrhenius）在一系列定温条件下，用实验方法测定反应物浓度随时间的变化关系，发现速率常数与温度有关，进而建立了著名的**阿累尼乌斯定理**。此定理通常可用下列形式表示

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \tag{1-113}$$

上式称为**阿累尼乌斯定律的指数式**。

式中 k——反应温度 T（单位为 K）时的反应速率常数；

k_0、E_a——分别称为频率因子和活化能，均是由反应特性决定的常数，它们与反应温度及浓度无关。

如果将式（1-113）代入式（1-112），则有

$$\eta_T = \frac{k_{T+10K}}{k_T} \approx e^{10E_a/[RT(T+10)]} \tag{1-114}$$

式（1-114）可近似表示为

$$\eta_T \approx e^{10E_a/RT^2} \tag{1-115}$$

式（1-115）表明，如果该反应的反应速率常数与温度符合阿累尼乌斯定理所表达的变化规律，则温度 T 增加时，其温度因数将减少，但是随着温度之增加，温度因数 η_T 的减少程度则逐渐减慢。当 $T \to \infty$ 时，则温度因数 $\eta_T = 1$。例如，对反应 $H_2 + Cl_2 \to 2HCl$ 来讲，则在 600K、650K 和 700K 时，其温度系数 η_T 分别为 1.78、1.65 和 1.51。

关于阿累尼乌斯定律和活化能的物理意义，将在 1.6 节反应速率理论中进一步讨论。

1.5.2 压力对反应速率的影响

压力对各级反应的反应速率的影响是不同的。现假定在一定温度的条件下，分析其压力对反应速率的影响。

例如，在温度 T 时，系统中各反应物的浓度分别为 c_{Ai}（$i=1, 2, \cdots, n$）（单位为 mol/m^3），则各反应物的分压力可表示为

$$p_{Ai}=c_{Ai}RT \quad (i=1, 2, \cdots, n) \tag{1-116}$$

式中　p_{Ai}——某 i 种反应物在系统中的分压力，单位为 Pa。

系统的总压力 p 为各分压力之和，即

$$p=\sum_{i=1}^{n}p_{Ai} \tag{1-117}$$

将式（1-116）代入式（1-117），得

$$p=RT\sum_{i=1}^{n}c_{Ai} \tag{1-118}$$

令 $c=\sum_{i=1}^{n}c_{Ai}$，表示系统中单位体内总的反应物物质的量，则式（1-118）可写为

$$p=RTc \tag{1-119}$$

将式（1-119）代入式（1-116）可得各反应物的分压力为

$$p_{Ai}=(c_{Ai}/c)\,p=A_ip \quad (i=1, 2, \cdots, n) \tag{1-120}$$

式中　A_i——表示某 i 种反应物的相对浓度，$A_i=c_{Ai}/c$，且

$$\sum_{i=1}^{n}A_i=1 \tag{1-121}$$

1.5.2.1 一级反应中压力对化学反应速率的影响

由式（1-64）已给出的一级反应中反应速率的公式

$$w=-\frac{dc_{A1}}{d\tau}=kc_{A1}$$

将式（1-116）代入上式，则有

$$w=-\frac{dc_{A1}}{d\tau}=\frac{kp_{A1}}{RT} \tag{1-122}$$

将式（1-120）代入式（1-122），有

$$w=-\frac{dc_{A1}}{d\tau}=\frac{kp}{RT}A_1 \tag{1-123}$$

所以，在一定温度及反应物浓度的条件下，一级反应的反应速率与压力的

一次方成正比，即

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}\propto p$$

1.5.2.2 二级反应中压力对化学反应速率的影响

由式（1-65）已给出的二级反应的反应速率公式为

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=kc_{A1}c_{A2}$$

则同样可导出

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k}{(RT)^2}p^2A_1A_2 \tag{1-124}$$

因此，在一定温度及反应物浓度的条件下，二级反应的反应速率与压力的二次方成正比，即

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}\propto p^2$$

1.5.2.3 三级反应中压力对化学反应速率的影响

由式（1-67）已给出的三级反应的反应速率公式

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=kc_{A1}^2c_{A2} \tag{1-125}$$

则同样可导出

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k}{(RT)^2}p^3A_1^2A_2 \tag{1-126}$$

因此在一定温度及反应物浓度的条件下，三级反应的反应速率是与压力的三次方成正比，即

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}\propto p^3$$

依此类推，可知对于 n 级反应来讲，则有

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}\propto p^n$$

若反应物浓度以相对浓度来表示的话，则对 n 级反应有

$$w=-\frac{\mathrm{d}\left(\frac{c_{A1}}{c}\right)}{\mathrm{d}\tau}=-\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}\tau}\propto p^n/c \tag{1-127}$$

将式（1-119）代入式（1-127）有

$$w=-\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}\tau}\propto\frac{p^n}{p}RT\propto p^{n-1} \tag{1-128}$$

即在一定的温度下及反应物相对浓度一定时，反应速率与压力的（$n-1$）次方成正比。

1.5.3　在定温定压下，反应物浓度对反应速率的影响

燃烧过程中，不断形成燃烧产物、空气中的惰性气体的掺入，使反应物浓度逐渐改变，从而影响反应速率。

首先，就反应物中无惰性气体的燃烧产物的情况，分析反应物浓度对反应速率的影响。

对于二级反应，有

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k}{(RT)^2}p^2A_1A_2$$

将 $c_{A1}=c_{A1}$代入，则相对于 A_1 的反应速率

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k}{RT}pA_1A_2 \tag{1-129}$$

设只有两种反应物参加反应，即

$$A_1+A_2=1 \tag{1-130}$$

则

$$w=-\frac{\mathrm{d}c_{A1}}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k}{RT}pA_1\ (1-A_1) \tag{1-131}$$

式（1-131）表明，在温度和压力不变的情况下，化学反应速率 w 仅随反应物的相对浓度A_1 而变化，如图 1-4 的曲线 1 所示。

反应速率在 $A_1=0.5$ 时达到最大值，即

$$w_{\max}=\frac{k}{4RT}p \tag{1-132}$$

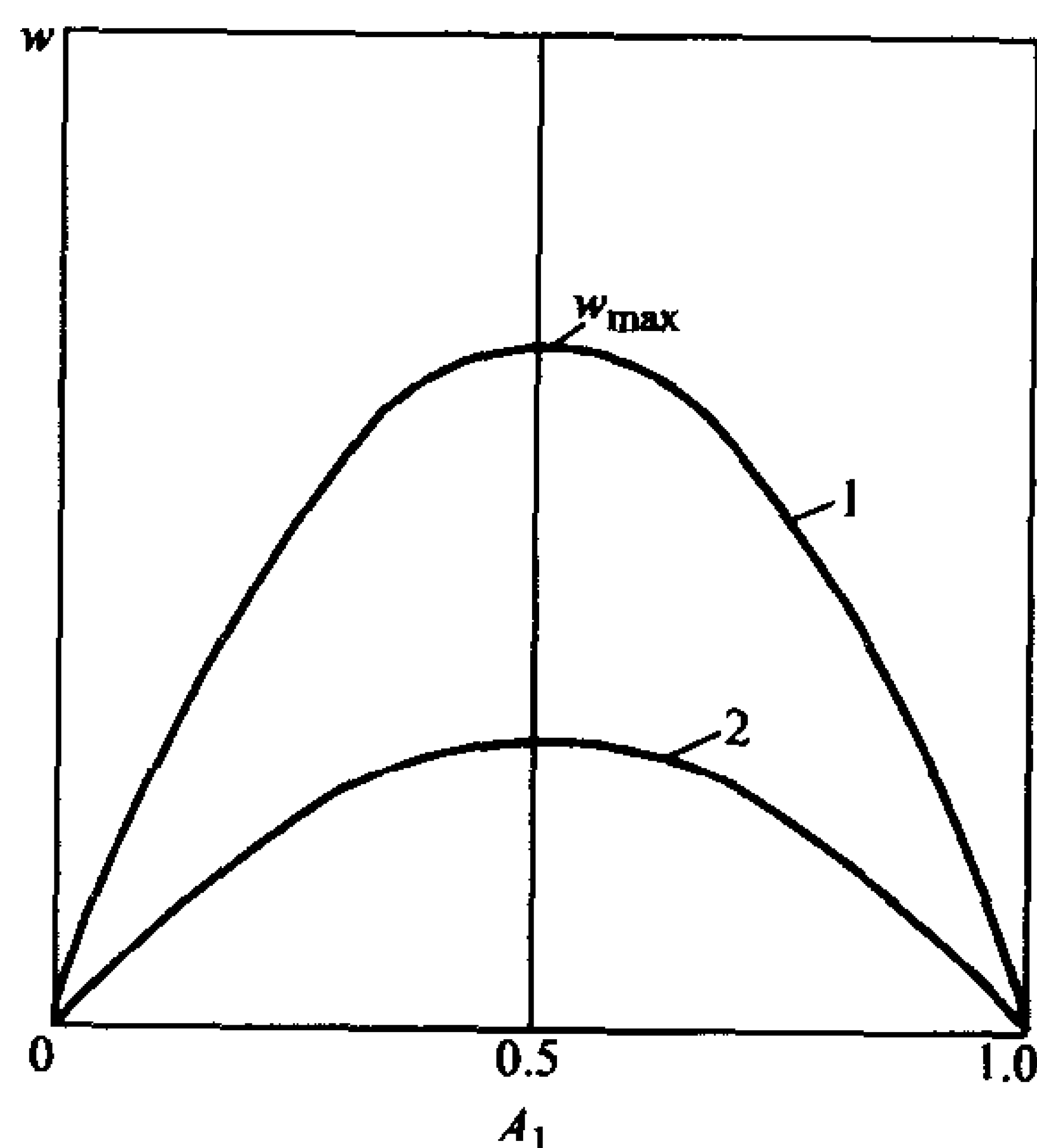


图 1-4　化学反应速率与反应物相对浓度的关系

其次，就反应物中渗有惰性气体的情况，分析其反应物浓度对反应速率的影响。

假如以 φ_1 为空气中所含氧气的体积分数，而以 φ_2 表示空气中所占惰性气体的体积分数，且

$$\varphi_1+\varphi_2=1 \tag{1-133}$$

则有

$$A_1+A_2\ (\varphi_1+\varphi_2)\ /\varphi_1=1 \tag{1-134}$$

同样，对二级反应，其反应速率为

$$w=-\frac{\mathrm{d}A_1}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k}{RT}pA_1\varphi_1A_2$$

$$=\frac{k}{RT}pA_1\varphi_1\frac{(1-A_1)}{\varphi_1+\varphi_2}$$

$$=\frac{k}{RT}pA_1\varphi_1(1-A_1) \tag{1-135}$$

式（1-135）即表示当反应物中掺有惰性气体时，反应速率与反应物相对浓度 A_1 的关系，如图 1-4 的曲线 2 所示。

从式中看出，当 φ_1 不变时，w 仍在 $A_1=0.5$ 时取得最大值，但其值相应是为原来的 φ_1 倍，即

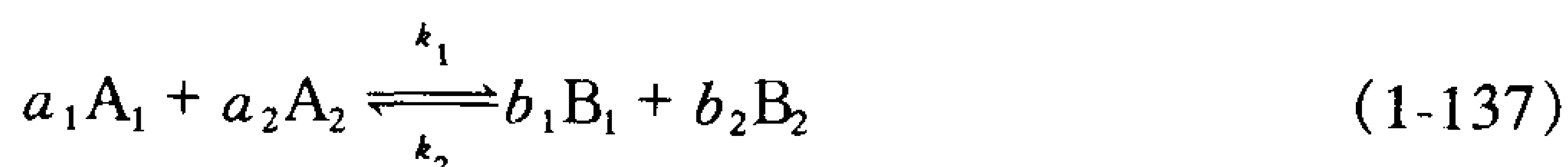
$$w_{\max}=\frac{k}{4RT}p\varphi_1 \tag{1-136}$$

1.6 反应速率理论

阿累尼乌斯发现速率常数与温度间存在指数关系后，经过推理，提出了基元反应过程存在着活化状态和活化能的概念。尔后，刘易斯根据活化能概念并结合气体分子运动学说提出了有效碰撞理论。而 1935 年艾伦（Allen）和波拉尼（Polanyi）又创立并发展了过渡状态理论。本节将介绍有效碰撞理论。关于过渡状态理论，读者可以参看有关文献。

在一定的温度下，气体分子总是处于运动之中，随着温度升高，其运动速率亦越来越大。分子在运动的过程中，不断地相互碰撞，例如，在 0.1MPa 和 273K 时，1s 中每个分子平均要与其他分子碰撞 10^{10}次。假如化学反应在这样简单的相碰后就会发生并形成产物的话，那么化学反应将进行得非常迅速。而实际上，由实验测得的反应速率是有限的。

某化学反应表示为



$$a_1\mathrm{A}_1+a_2\mathrm{A}_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} b_1\mathrm{B}_1+b_2\mathrm{B}_2 \tag{1-137}$$

式中 k_1、k_2——分别表示正向和逆向的反应速率常数，则反应速率为

$$w=k_1c_{A1}^{a_1'}c_{A2}^{a_2'}-k_2c_{B1}^{b_1'}c_{B2}^{b_2'} \tag{1-138}$$

达到平衡时，$w=0$，则

$$K^{\ominus}=\frac{k_2}{k_1}=\frac{c_{A1}^{a_1'}c_{A2}^{a_2'}}{c_{B1}^{b_1'}c_{B2}^{b_2'}} \tag{1-139}$$

式中 $K^{\ominus}$——标准平衡常数。

由范特霍夫公式可知

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{Q}{RT^2} \tag{1-140}$$

式中 Q——该化学反应的热效应。

令　$Q=E_2-E_1$，则有

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_2/k_1}{\mathrm{d}T}=\frac{E_2-E_1}{RT^2}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}-\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}=\frac{E_2}{RT^2}-\frac{E_1}{RT^2} \tag{1-141}$$

从式（1-141）可得反应速率常数与温度的关系

$$k_2 \propto \mathrm{e}^{-E_2/RT} \tag{1-142}$$

$$k_1 \propto \mathrm{e}^{-E_1/RT} \tag{1-143}$$

这就是前面所述的阿累尼乌斯定律的表达式。

利用分子运动学的理论进一步分析式（1-142）和式（1-143）的物理意义，参加反应的不是所有的分子，而只是其中的活化分子。所谓**活化分子**，即其所具有的能量比系统平均能量大 E_1（或 E_2）的分子，而 E_1（或 E_2）即为活化能。

阿累尼乌斯由试验证实，一般地可写出式（1-113）的形式

$$k=k_0\mathrm{e}^{-E_a/RT}$$

这就是**阿累尼乌斯的数学一般式**。

要使两个分子发生反应，则首先应使它们相互接近到一定程度。由于分子之间配对电子的相斥和两核间的斥力，一个分子在接近另一个分子时，势能往往会增高，这就需要外界的能量才能做到，并在形成新的化合物之前，原来分子中的若干链需要减弱或破坏，亦需要能量，故而活化能 E_a 可理解为：使两个分子接近和破坏或减弱键所需的能量。

由两个因次的麦克斯韦（Maxwell）速度分布定律可知，如果气体每单位体积的分子数为 n_0，而具有速度在 u 和 $u+\mathrm{d}u$ 的分子数目为 $\mathrm{d}n$，则有

$$\frac{\mathrm{d}n}{n_0}=\frac{M}{RT}\mathrm{e}^{-\frac{Mu^2}{2RT}}u\,\mathrm{d}u \tag{1-144}$$

式中　M——单位体积气体的质量；

u——分子运动速度。

分子动能为

$$E_k=\frac{1}{2}Mu^2 \tag{1-145}$$

即

$$\mathrm{d}E_k=Mu\,\mathrm{d}u \tag{1-146}$$

将式（1-145）和式（1-146）代入式（1-144），整理得

$$\frac{\mathrm{d}n}{n_0}=\frac{1}{RT}\mathrm{e}^{-E_k/RT}\mathrm{d}E_k \tag{1-147}$$

式（1-147）即为具有能量在 E_k 和 $E_k+\mathrm{d}E_k$ 之间的分子数。

将式（1-147）从 $E_k \to \infty$ 积分，有

$$\frac{\mathrm{d}n_{E_k}}{n_0} = \frac{1}{RT}\int_{E_k}^{\infty} e^{-E_k/RT}\mathrm{d}E_k = e^{-E_k/RT} \quad (1\text{-}148)$$

式中 n_E——表示具有能量 E_k 和 E_k 以上的分子数（以单位体积计）。

式（1-148）表示在某温度 T 时，气体中具有能量为 E_k 和 E_k 以上的分子数与总分子数之比值。

以一个二级反应的化学反应为例，假如其反应物在某时刻的浓度不相等，分别为 c_{A1}及 c_{A2}，其对应分子数为 n_{A1}和 n_{A2}，则由式（1-148）得

$$\frac{n'_{A1}}{n_{A1}} = e^{-E_{k,A1}/RT} \quad (1\text{-}149)$$

$$\frac{n'_{A2}}{n_{A2}} = e^{-E_{k,A2}/RT} \quad (1\text{-}150)$$

假如该化学反应是由于具有高于能量 $E_{k,A1}$的 A_1 反应物和高于能量 $E_{k,A2}$的 A_2 反应物的分子相碰撞所引起的话，这些分子称为反应物 A_1 和反应物 A_2 的活化分子。

如果化学反应速率是由于在单位时间内活化分子的相互碰撞所引起的，则

$$w = z \quad (1\text{-}151)$$

式中 z——有效碰撞次数，单位为 1/（$m^3 \cdot s$）。

由分子运动理论，有

$$z = \pi r^2 n'_{A1} n'_{A2} \sqrt{\bar{u}_{A1}^2 + \bar{u}_{A2}^2} \quad (1\text{-}152)$$

式中 r——反应物 A_1 分子半径与 A_2 分子半径之和；

u_{A1}、u_{A2}——分别为反应物 A_1、A_2 分子热运动速度。

将式（1-152）、式（1-149）和式（1-150）代入式（1-151）整理后，即有

$$w = \pi r^2 \sqrt{\bar{u}_{A1}^2 + \bar{u}_{A2}^2}\, n_{A1} n_{A2} e^{-(E_{k,A1}+E_{k,A2})/RT} \quad (1\text{-}153)$$

令 $k_0 = \pi r^2 \sqrt{\bar{u}_{A1}^2 + \bar{u}_{A2}^2}$，则有

$$w = k_0 n_{A1} n_{A2} e^{-(E_{k,A1}+E_{k,A2})/RT} \quad (1\text{-}154)$$

由分子运动理论可知 $k_0 \propto \sqrt{T}$，则反应速率常数 k 为

$$k = k_0 e^{-(E_{k,A1}+E_{k,A2})/RT} = k_0 e^{-E_k/RT} \quad (1\text{-}155)$$

由式中可知，对于两种反应物浓度不相等的二级化学反应来讲有

$$E_k = E_{kA1} + E_{kA2} \quad (1\text{-}156)$$

故而要使该化学反应得以进行，则活化能必须超过一定的数值。

上述的二级化学反应过程可用图 1-5 来表示。图 1-5 中的 a 点表示在某一温度 T（单位为 K）时，开始时系统中的气体所具有的平均能量，以符号 E_a 来表

示。由以上所述，要使两个分子发生反应，则首先应使它们相互接近，在接近到一定距离后，分子之间的各种斥力的不断增加，势能亦随之提高。故而必须有一定的能量来克服该势能，才能使两个分子接近到一定程度，原来分子的链破坏而发生反应，该时的势能如图 1-5 中曲线的 b 点所示。b 点处的能量与 a 点处能量之差即为**活化能**，即

$$E_a = E_b - E_a \tag{1-157}$$

在一定温度 T，具有一定能量足以克服势能而达到 E_b 能量水平的活化分子即起化学反应，然后沿图 1-5 曲线达到终态 c，在 c 点的能量水平 E_c，从 b 点降到 c 点所放出热量为 $E_b - E_c$，而气体真正放热为 $E_a - E_c$，用 Q 来表示，称为反应的**热效应**。

由于初态的能量水平 E_a 与终态的能量水平 E_c 之差为正值，所以此反应称为**放热反应**。

而图 1-6 所表示的曲线，其动态的能量水平 E_a 与终态之能量水平 E_c 之差为负值，故为**吸热反应**。

一般地说，活化能在一定的温度范围内是与温度无关的常数，而与反应物的物理化学性质和各种类型的反应有关，随着反应的种类、反应物的化学结构，以及环境的不同而改变。

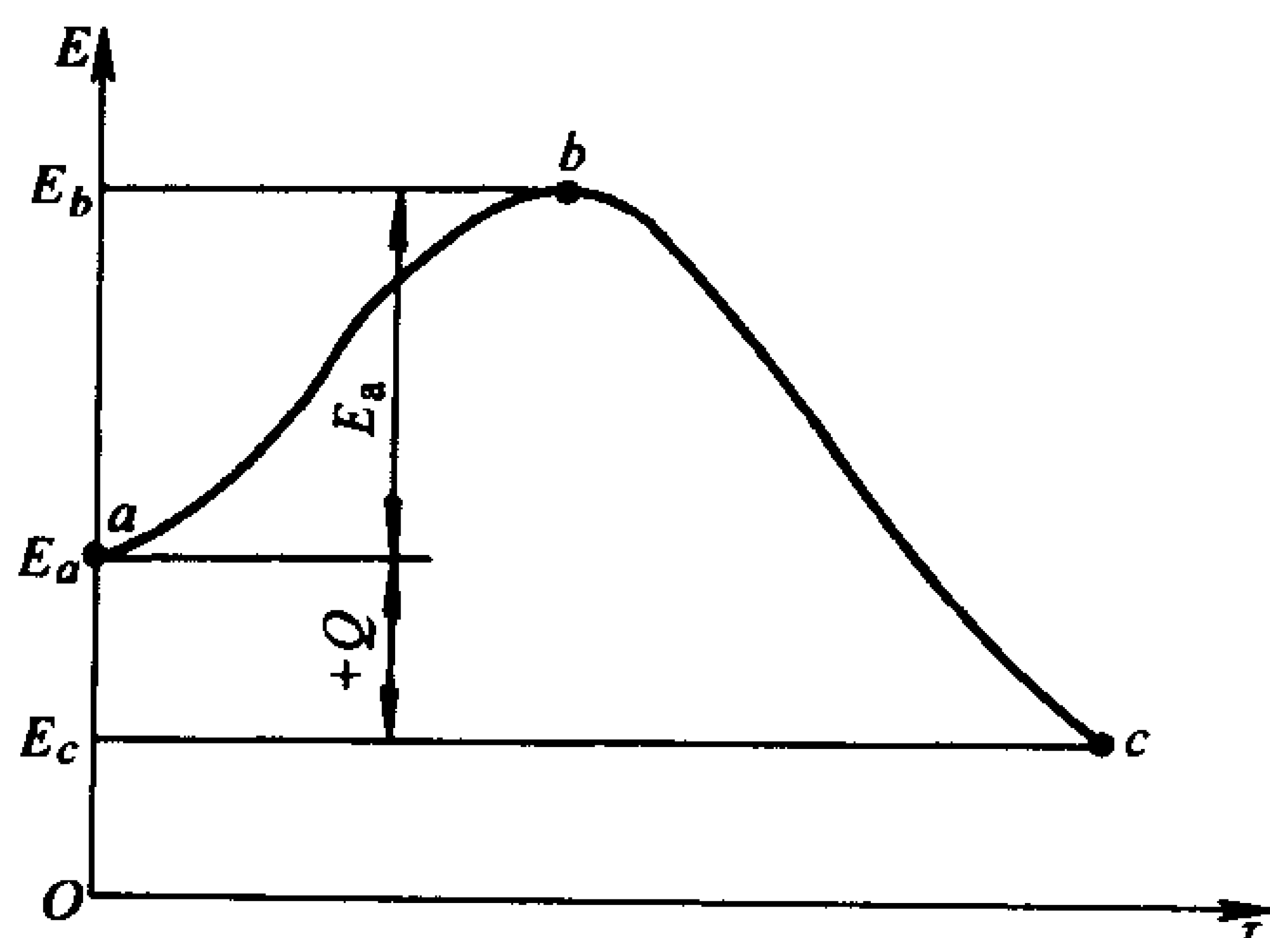


图 1-5　在放热化学反应过程中能量随时间变化的示意图

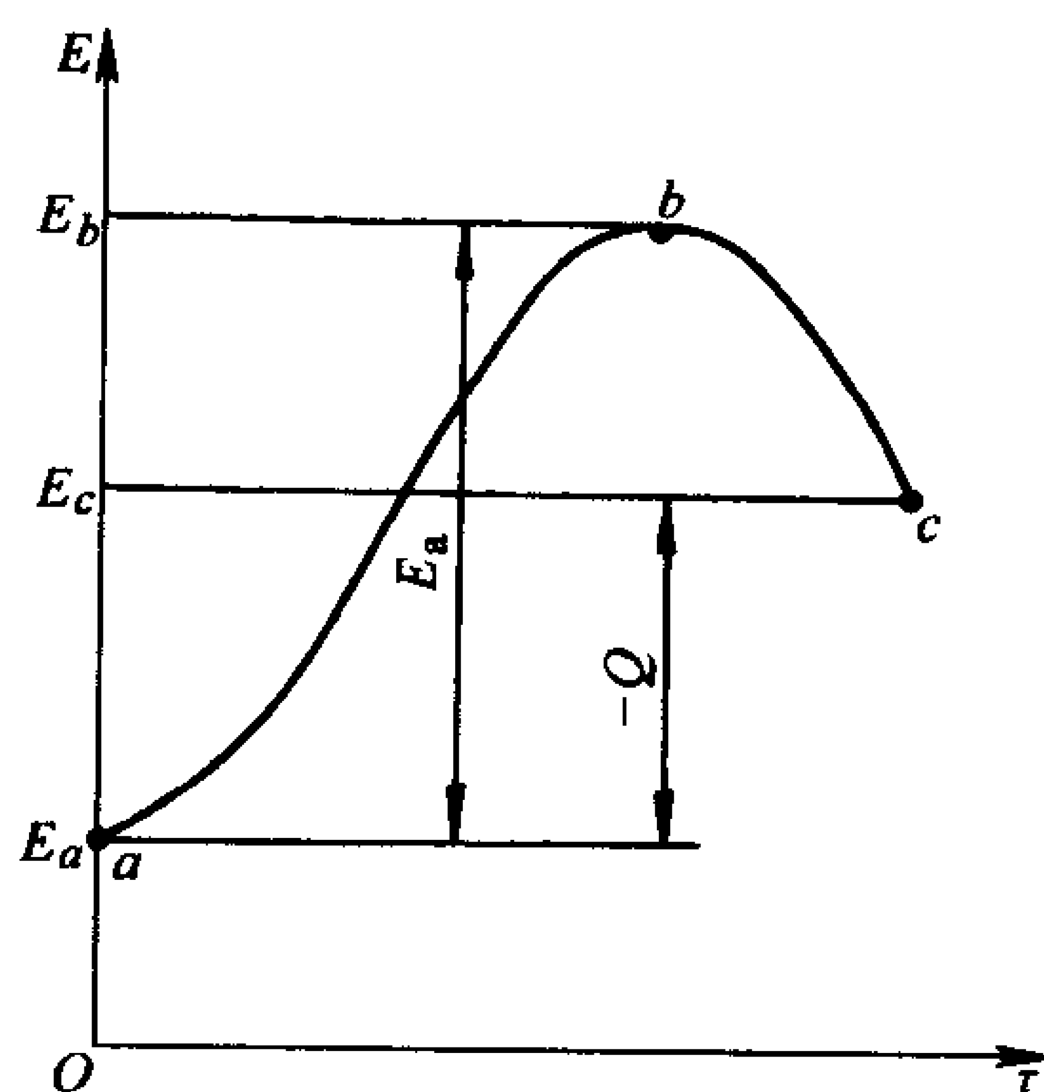


图 1-6　在吸热化学反应过程中能量随时间变化的示意图

1.7　链反应

1.7.1　基本理论

如上所述，阿累尼乌斯定律在分子运动理论的基础上，建立了化学反应速

率和许多重要参数的关系。但是化学反应的种类很多，特别是燃烧过程的化学反应，都是些很复杂的化学反应，即使看似简单的“单分子反应”，都无法用阿累尼乌斯定律和分子运动理论来解释，有些化学反应即使在低温的条件下，其化学反应速率亦会自动加速引起着火燃烧。由于这些不能用阿累尼乌斯定律和分子运动理论来解释的现象的存在，不得不寻求化学动力学的新理论——催化作用及链反应（又称为连锁反应）理论。

催化作用是由于在反应物中加入其他物质，使反应速率得以改变。使反应速率改变的这种物质称为催化剂。催化剂亦可以参与反应，但在反应最终，其本身的化学性质并不发生变化，也不消耗。

按照阿累尼乌斯和范特霍夫的理论，化学反应速率只取决于一般分子所具有的能量为大的活化分子数目，且其值由麦克斯韦-玻耳兹曼定律所决定。但是，假如每一个活化分子的反应看作是单元反应的话，则每一次单元反应后放出 $E_a + Q$ 的能量。并且，每一单元反应所放出的能量集中在为数不多的产物分子上，当这些具有富裕能量的产物分子与一般普通分子相碰撞的时候，即将多余的能量转移给普通分子而使其活化，或者甚至与其反应。在此情况下，该反应产物本身即为活化分子。这样，反应本身即能创造活化分子，并且在某些情况下，这种反应本身所创造的活化分子数目大大超过了由麦克斯韦-玻耳兹曼定律所决定的活化分子数目。按照链反应理论，由于单元反应所产生的活化分子过程即为链的传递过程，促使反应能够继续得以发展，所以链反应是具有活化分子再生功能的化学反应。

如此，活化分子，即为比一般分子所具有的能量较大的化学饱和分子，而链的传递过程即是由于具有富裕能量的化学饱和活化分子的不断再生过程，这种键称为**能量键**。

波登斯坦因用能量键的概念来解释 Cl_2 和 H_2 反应机理：

1）Cl_2'（初始活化分子）$+ H_2 \rightarrow HCl'$（产物）$+ HCl'$（富裕能量的活化分子）

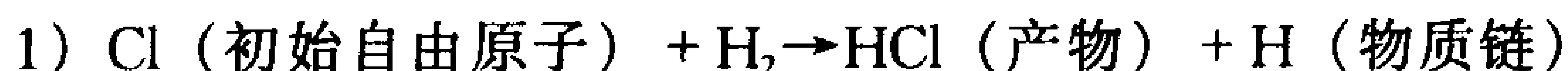
2）$HCl' + Cl_2 \rightarrow HCl$（产物）$+ Cl_2'$（富裕能量的活化分子）

……

依此类推，形成链反应。

在许多试验中，在反应区域中发现有大量的自由原子和游基，且试验测出了这些自由原子和游基的浓度对化学反应速率的影响。因此，在继续反应中，正是这些自由原子和游基的高度化学活泼性，才是导致化学反应以高速率进行的主要原因，因此，链的传递过程是化学不饱和的分子“碎片”——自由原子和游基——的再生过程，这种链称为化学链或“游基链”——**物质链**。

乃尔斯特用物质链的概念来解释 Cl_2 和 H_2 的反应机理：


1）Cl（初始自由原子）$+H_2 \rightarrow HCl$（产物）$+H$（物质链）

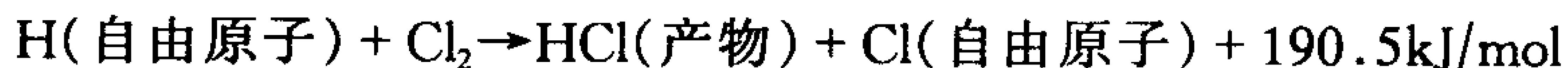

2）$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$（物质链）

……

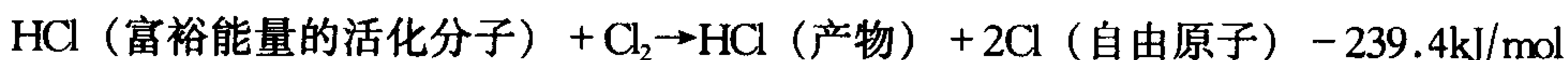
依此类推，形成链式反应。

但是，在有的链化学反应中，**链的传递是由于自由基和能量链相混合的混合链的不断传递过程**。例如，上述的 H_2 和 Cl_2 的反应就可能存在这种混合链。

氯分子和自由氢原子反应是放热反应 $Q = 190.5kJ/mol$，即


$$H(\text{自由原子}) + Cl_2 \rightarrow HCl(\text{产物}) + Cl(\text{自由原子}) + 190.5kJ/mol$$

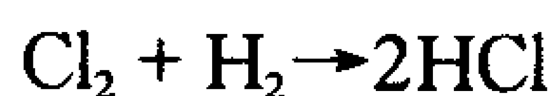
开始时该反应的放热集中在产物 HCl，则可认为 HCl 是具有富裕能量的活化分子，则有下列反应


$$HCl(\text{富裕能量的活化分子}) + Cl_2 \rightarrow HCl(\text{产物}) + 2Cl(\text{自由原子}) - 239.4kJ/mol$$

此为一吸热反应。但是，由于具有富裕能量的 HCl 分子和 Cl_2 带来的 190.5kJ/mol，所以在具有富裕能量的 HCl 分子和 Cl_2 相碰撞时，Cl_2 的分解就只需（239.4－190.5）kJ/mol＝48.9kJ/mol。这样，即得到所谓“便宜”的自由原子——氯原子。可见，在该分子继续反应中是自由原子和能量链二者相混合的所谓混合链的不断传递。

1.7.2　不分支的链反应——氯和氢的结合

氯和氢相互化合的化学反应方程式为


$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$$

由实验表明，氯和氢的相互化合是按照不分支的链反应机理进行的，本节将介绍其反应机理。

1.7.2.1　链的激发过程

氯分子由于热力活化或光子的作用而形成活化分子，有

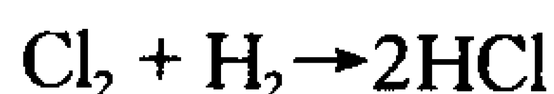

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl \quad ①$$

1.7.2.2　链的传递过程

氯原子很容易与氢分子相化合


$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \quad ②$$

该反应所需的活化能为 25kJ/mol，而反应


$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$$

所需活化能却为 167kJ/mol。可以看出，相比较而言，反应②的反应速率很大，由反应②所产生的氢原子很快又与氯分子相化合而产生氯原子。即


$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \quad ③$$

且反应③的速率比反应②还要快。这样，由于链的传递，化学反应得以连续下

去，而且氯原子的浓度可看成不变，形成产物 HCl 的反应过程得以很快地进行。

1.7.2.3　链的断裂过程

活化的中间产物（活化分子）如氯原子或氢原子与器壁相碰，或者与容器中的惰性气体相碰而失去能量，即活化分子的消失



$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2 \qquad ④$$



$$H + H \rightarrow H_2 \qquad ⑤$$

即链被中断。

按照上述机理，可写出反应产物 HCl 的形成速率

$$w = \frac{dc_{HCl}}{d\tau} = k_2 c_{Cl} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Cl_2} \tag{1-158}$$

式中　k_2——表示反应②的反应速率常数；

k_3——表示反应③的反应速率常数；

c_{Cl}、c_H、c_{H_2}、c_{Cl_2}——分别为 τ 时刻氯原子、氢原子、氢分子、氯分子的浓度；

c_{HCl}——氯化氢在 τ 时刻的浓度。

由于氯原子和氢原子的浓度很难测量，用式（1-158）来计算反应速率实际上是困难的，因此需要加以简化。

由于氯原子和氢原子的浓度很小，可以假定在短时间后，它们的形成与消耗速率已达到相等，即它们的浓度不再随时间变化，即

$$\frac{dc_{Cl}}{d\tau} = k_1 c_{Cl_2} + k_3 c_H c_{Cl_2} - k_2 c_{Cl} c_{H_2} - k_4 c_{Cl}^2 = 0 \tag{1-159}$$

及

$$\frac{dc_H}{d\tau} = k_2 c_{Cl} c_{H_2} - k_5 c_H^2 = 0 \tag{1-160}$$

式中　k_1、k_2、k_3、k_4、k_5——分别表示反应①、②、③、④及⑤的反应速率常数，这种方法即所谓“静态法”。

由以上的链的传递过程中，反应②和反应③是以很快的反应速率相继进行的，而氯原子的浓度可认为不变，故有

$$\frac{dc_{Cl}}{d\tau} = k_3 c_H c_{Cl_2} - k_2 c_{Cl} c_{H_2} = 0 \tag{1-161}$$

由式（1-161）可知氢原子的浓度为

$$c_H = \frac{k_2 c_{Cl} c_{H_2}}{k_3 c_{Cl_2}} \tag{1-162}$$

比较式（1-161）和式（1-159），有

$$k_1 c_{Cl_2} - k_4 c_{Cl}^2 = 0 \tag{1-163}$$

即得氯原子的浓度为

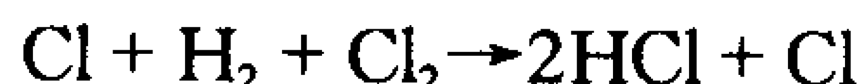
$$c_{Cl}=\sqrt{\frac{k_1}{k_4}c_{Cl_2}} \tag{1-164}$$

将式（1-162）和式（1-164）代入式（1-158），则有

$$\frac{dc_{HCl}}{d\tau}=k_2c_{Cl}c_{H_2}+k_3c_Hc_{Cl}=2k_2c_{Cl}c_{H_2}=2k_2c_{H_2}\sqrt{\frac{k_1}{k_4}c_{Cl_2}} \tag{1-165}$$

式（1-165）表明，氯和氢的链反应的反应级数为 1.5。

将反应②与反应③相加，得



$$Cl + H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl + Cl$$

上式说明一个活化分子——氯分子在产物形成过程中仍形成一个活化分子，这种链反应即称为**不分支链反应**，可用图 1-7 来表示。

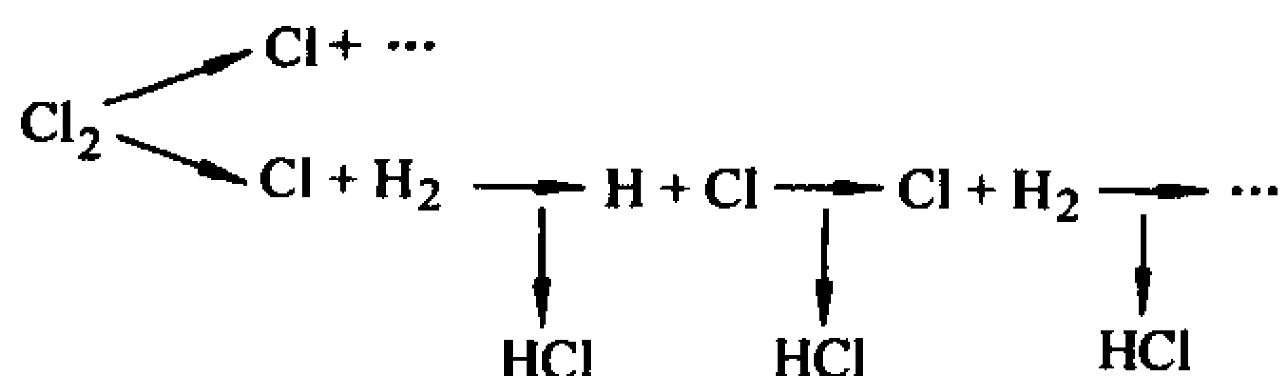


图 1-7　氯分子（Cl_2）的不分支链反应

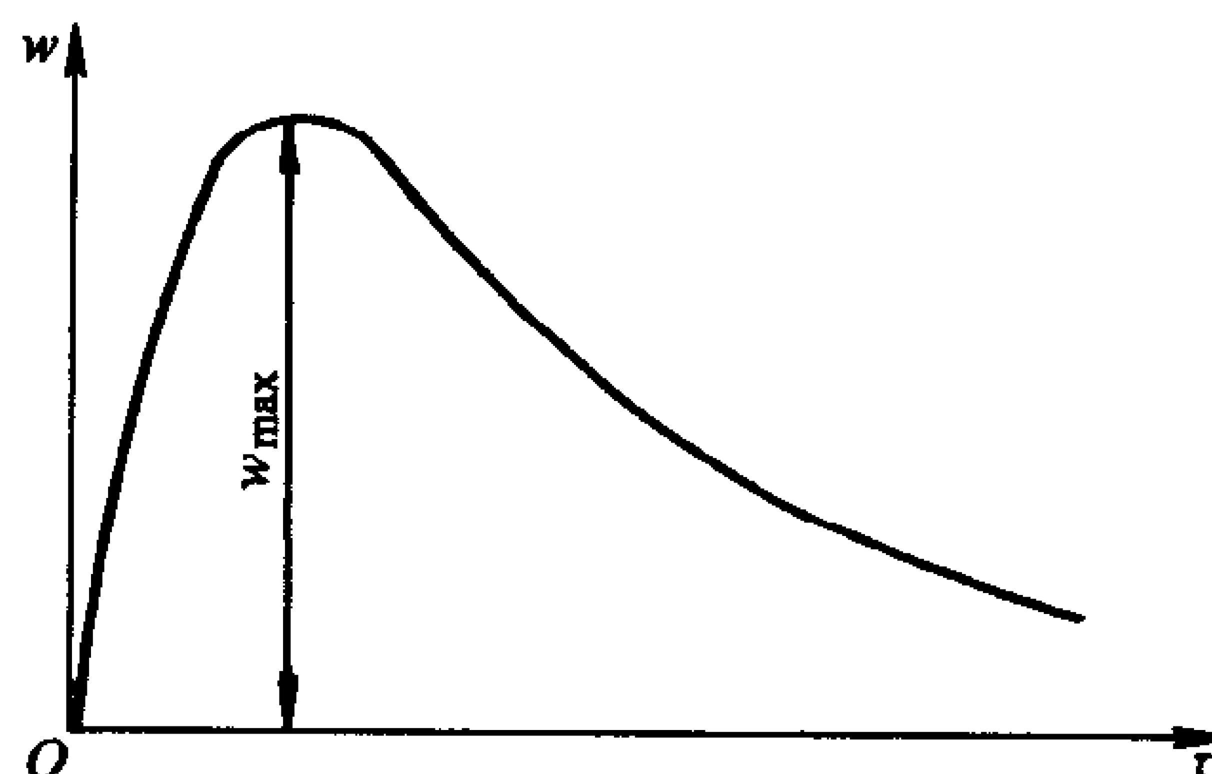


图 1-8　不分支链反应过程中反应速率与时间的关系

根据不分支链反应的特点，可以作出反应速率与时间之间的关系曲线，如图 1-8 所示。该曲线表示，在一定温度工况下，反应速率在达到可能的最大值之前，反应速率的增加是与氯原子及氢原子的浓度在反应初期的增加有关的；反应速率达到最大值以后，由于反应物质浓度的降低，使链反应的速率逐渐减慢。

1.7.3　分支链反应——氢和氧的化合

氢和氧相化合的化学反应方程式为



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

实际上，氢和氧相互化合的过程要复杂得多。下文将阐述氢和氧的相互化合的分支链反应机理。

1.7.3.1　链的激发过程

氢分子由于热力活化或其他的激发作用后，开始形成最初的活化分子，即



$$H_2 \rightarrow 2H \qquad ①$$

1.7.3.2　链的传递过程

氢原子与氧分子相化合有



$$H + O_2 \rightarrow OH + O - 71.2kJ/mol \qquad ②$$

反应②是吸热反应，其热效应 $Q = -71.2kJ/mol$，该反应所需之活化能为75.4kJ/mol。

在反应②中所产生的氧原子与氢分子相化合后，形成



$$O + H_2 \rightarrow OH + H + 2.1kJ/mol \qquad ③$$

反应③为放热反应，其热效应 $Q = 2.1kJ/mol$，该反应所需之活化能为25.1kJ/mol。

OH 游基与氢分子相化合后，形成



$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H + 50.2kJ/mol \qquad ④$$

反应④亦为放热反应，其热效应 $Q = 50.2kJ/mol$，该反应所需之活化能为42kJ/mol。

可见，吸热反应②所需的活化能为最大，因而反应②的反应速率最慢，它限制了整个反应的反应速率，并且认为在氢的燃烧反应中，OH 游基起了突出的作用。

链的传递过程不断重复而使链反应持续下去。

1.7.3.3 链的断裂过程

链的断裂是由于活化分子与器壁或惰性分子相碰销毁而造成的



$$H + OH \rightarrow H_2O \qquad ⑤$$

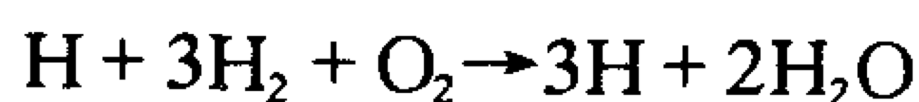


$$H + H \rightarrow H_2 \qquad ⑥$$



$$O + O \rightarrow O_2 \qquad ⑦$$

总的链传递过程可将反应②、反应③及反应④相加而得



$$H + 3H_2 + O_2 \rightarrow 3H + 2H_2O$$

可见，在氢与氧的燃烧反应过程中，链传递的每一个循环，一个氢原子可转变为三个氢原子，因此，如果活化分子的产生速率超过活化分子的销毁速率，则反应速率会很快地增加而引起爆炸，这即称为**分支链反应**，可用图 1-9 的图解来表示。

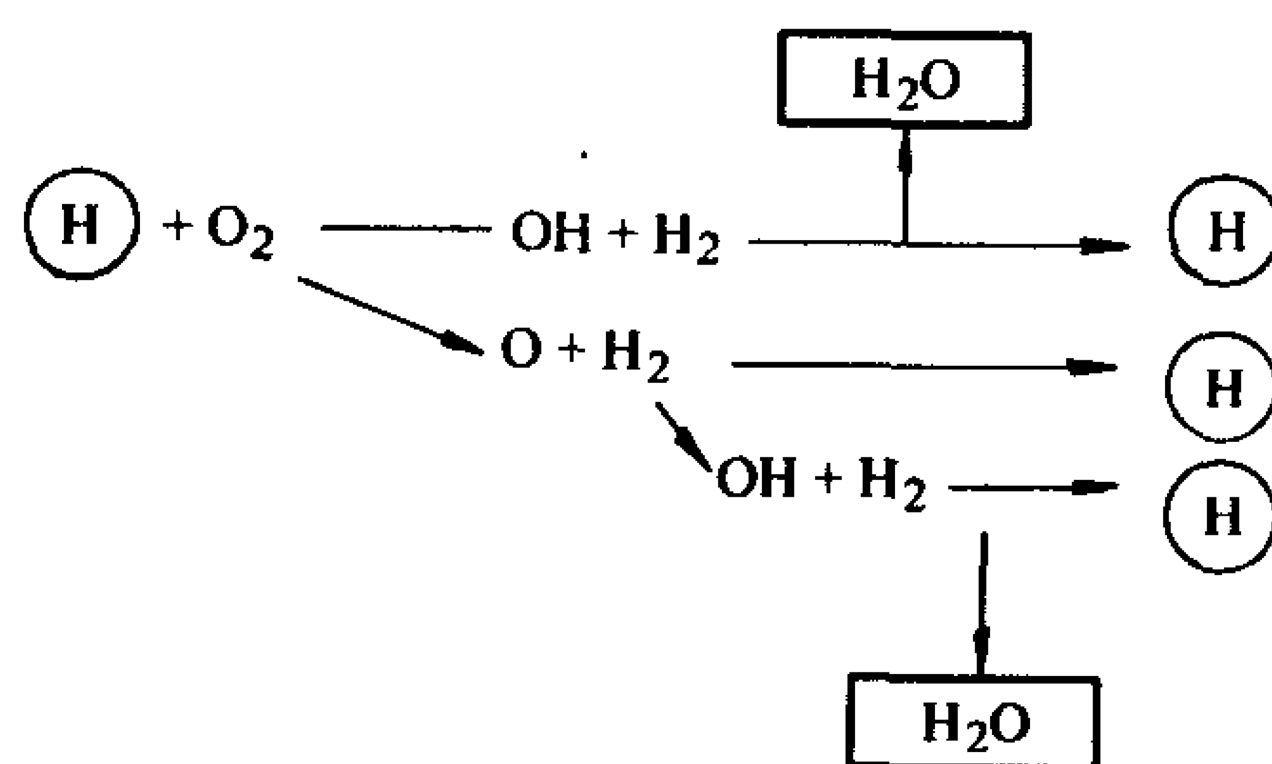


图 1-9 氢燃烧的分子链反应
H_2O 表示反应产物——水蒸气
H 表示活化分子——氢

在推演氢分子燃烧反应的速率前，先作如下的假定：

1）对于具有爆炸性质的氢分子反应来讲，在反应开始阶段，由于热力活化及其他外界作用而产生氢原子的初始浓

度，与在分支链反应过程中所产生的活化分子浓度相比，则氢原子的初始浓度可忽略不计。换言之，即反应①所产生的氢原子浓度对整个反应速率的影响很小，故可忽略不计。

2）认为 OH 游基对链的传递起着很大的作用，所以在计算总的反应速率时，只考虑 OH 游基的销毁速率。

这样，根据反应④及反应⑤可写出水蒸气分子 H_2O 的形成速率为

$$w=\frac{dc_{H_2O}}{d\tau}=k_4c_{OH}c_{H_2}+k_5c_Hc_{OH} \tag{1-166}$$

同样应用“静态法”，假定氢原子浓度、氧原子浓度及 OH 游基浓度都已达到平衡，则有

$$\frac{dc_H}{d\tau}=-k_2c_Hc_{O_2}+k_3c_Oc_{H_2}+k_4c_{OH}c_{H_2}-k_5c_Hc_{OH}=0 \tag{1-167}$$

$$\frac{dc_O}{d\tau}=k_2c_Hc_{O_2}-k_3c_Oc_{H_2}=0 \tag{1-168}$$

$$\frac{dc_{OH}}{d\tau}=k_2c_Hc_{O_2}+k_3c_Oc_{H_2}-k_4c_{OH}c_{H_2}-k_5c_Hc_{OH}=0 \tag{1-169}$$

式中　k_2、k_3、k_4、k_5——反应②、③、④、⑤的反应速率常数。

由式（1-168），可得氧原子的浓度 c_O 为

$$c_O=\frac{k_2c_Hc_{O_2}}{k_3c_{H_2}} \tag{1-170}$$

由式（1-167）和式（1-169）可得 OH 游基的浓度 c_{OH}为

$$c_{OH}=\frac{k_2c_Hc_{O_2}}{k_4c_{H_2}} \tag{1-171}$$

将式（1-168）代入式（1-167）可得氢原子浓度 c_H 为

$$c_H=\frac{k_4c_{H_2}}{k_5} \tag{1-172}$$

将式（1-171）和式（1-172）代入式（1-166）得反应产物 H_2O 的形成速率为

$$w=\frac{dc_{H_2O}}{d\tau}=2k_2c_Hc_{O_2} \tag{1-173}$$

$$w=\frac{2k_2k_4}{k_5}c_{O_2}c_{H_2} \tag{1-174}$$

由实验可知，在温度 T 的工况下

$$2k_2=10^{-11}\sqrt{T}e^{-1800/RT} \tag{1-175}$$

将式（1-175）代入式（1-173），有

$$w=\frac{\mathrm{d}c_{H_2O}}{\mathrm{d}\tau}=10^{-11}\sqrt{T}e^{-\frac{1800}{RT}}c_Hc_{O_2} \tag{1-176}$$

由式（1-176）可知，反应产物的形成速率与活化分子——氢原子的浓度成正比。在反应开始的时候，活化分子——氢原子的初始浓度很低，产物的形成速率很不显著，只有在经过一定的时间之后，由于分支链反应的链传递过程中，氢原子浓度不断地增加，这样反应速率得以自动加速直到很大的数值，而以后由于反应物的浓度不断降低，当氢原子的销毁速率超过其形成速率，以及氧分子的浓度消耗到一定程度以后，反应速率即开始下降。如图 1-10 所示为在一定温度工况下氢燃烧的反应速率和时间的关系曲线。图中 τ_{res}称为**分支链反应的感应期**，在这段时期内，反应速率很不显著而难以观察到。w_{res}表示一个最小的但能够被观察到的反应速率，在经过感应期后，反应才自动加速到最大的速率值。

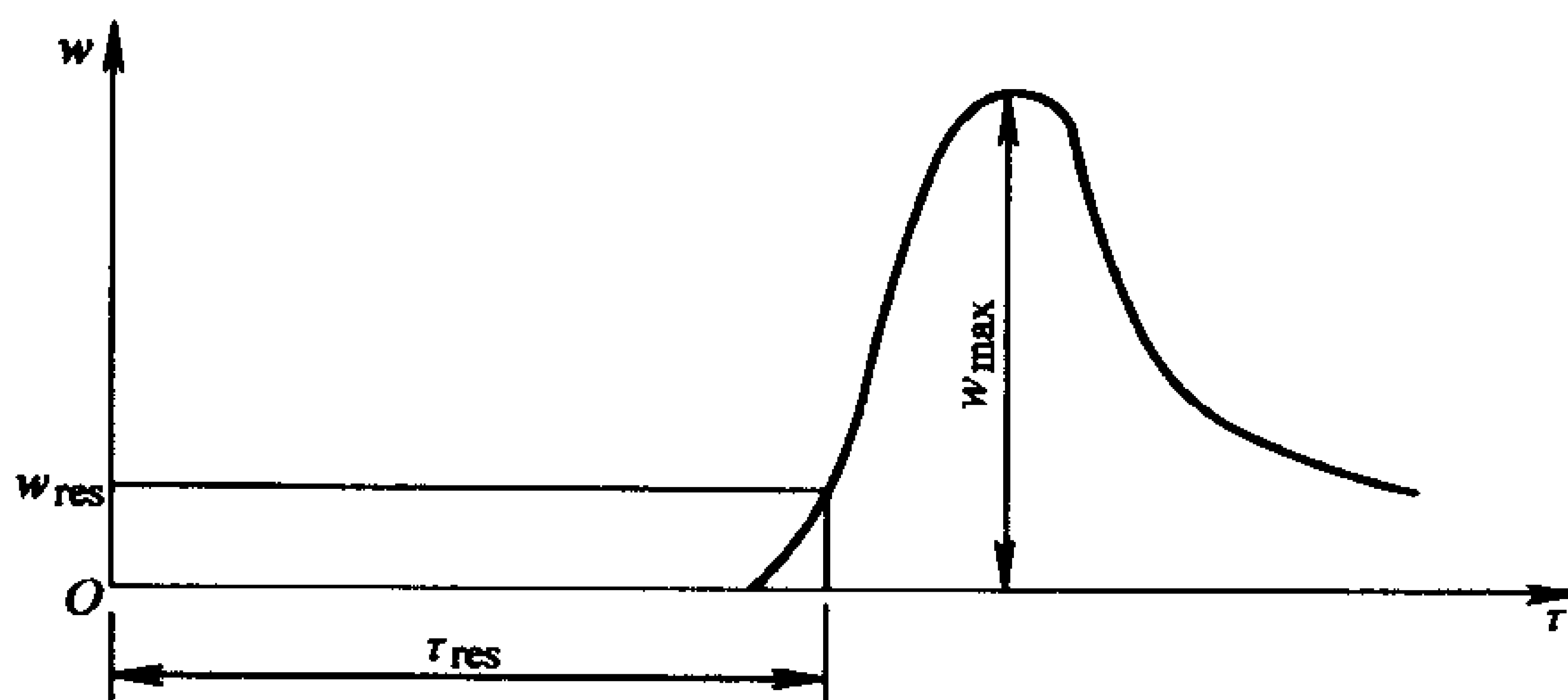
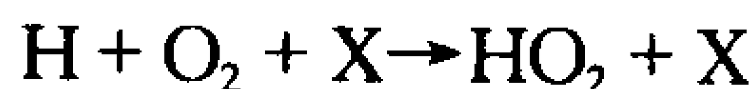


图 1-10 在分支链反应过程中氢燃烧的反应速率与时间的关系

氢原子的浓度是不会无限增加的，其原因有二：

1）由于氧分子及普通分子与氢原子相碰，使氢原子失去能量，如下列的过程



$$H+O_2+X\rightarrow HO_2+X$$

式中 X——普通分子。

2）氢原子和普通分子相碰而失去能量，即反应①的逆反应。

因此，氢原子的浓度，在达到一定数值以后，就不再增加。与此同时，氧原子和 OH 游基的浓度亦达到稳定值，因此，此时的反应速率可看为稳定。

实际上，反应速率不可能稳定，因为当反应速率达到最大值后，反应物浓度消耗很快，活化分子的浓度亦相应减少，反应速率即很快下降，而曲线的下降速率要比开始曲线上升速率要慢。

1.7.4 链反应速率与时间的关系　链着火

综上所述，链反应过程可分为三个阶段：

（1）**链的形成过程**　反应物由于热力活化或其他作用而形成初始活化分子的过程。

（2）**链的传递过程**　活化分子与反应物相互化合产生反应产物的同时，又再生新的活化分子。在分支链反应过程中，再生的新活化分子数目要大于消耗的活化分子数目。

（3）**链的断裂过程**　即为活化分子与器壁或与惰性分子相碰后而失去能量，从而销毁的过程。

在链反应过程中，开始阶段的反应速率取决于由麦克斯韦-玻耳兹曼能量分布规律所决定的活化分子数目——初始活化分子浓度。随着反应的发展，由于链的传递，其活化分子数目亦不断增加，当活化分子形成速率和活化分子销毁的速率相等时，则活化分子的浓度达到平衡，该时候的反应速率达到最大。在分支链反应中，由于链传递过程中链的分支使反应过程有了根本的改变，当链的分支数目（即活化分子的增加数目）不仅能抵偿链的断裂，同时又能抵偿反应物浓度的减少时，这种活化分子数目将不断地增加，这样使反应将自动加速而引起着火爆炸，即所谓**链着火**。

链着火的关系可归纳如下：

在一定温度下，单位时间内活化分子浓度的改变为

$$\frac{dc}{d\tau} = w_0 - w_f - w_g = w_0 + c(f - g) \tag{1-177}$$

$$w_f = fc \tag{1-178}$$

$$w_g = gc \tag{1-179}$$

式中　c——在某时刻 τ 的活化分子浓度；

w_0——活化分子的形成速率，即单位时间内所形成的原始活化分子的浓度（在 1s 内，单位体积生成物中原始活化分子的数目），其原始活化分子浓度由麦克斯韦-玻耳兹曼能量分布规律所决定的。

w_f——链的分支速率；

w_g——链的中断速率；

f——链的分支速率常数；

g——链的中断速率常数。

方程（1-177）的初始条件为 $\tau=0$，$c=0$，则得解

$$c = \frac{w_0}{g - f}\left[1 - e^{(f-g)\tau}\right] \tag{1-180}$$

令 $\phi=f-g$，为链反应的实际分支速率常数，则方程（1-180）变为

$$c=\frac{w_0}{\phi}\left(e^{\varphi\tau}-1\right) \tag{1-181}$$

则

$$w_f=fc=\frac{fw_0}{\phi}\left(e^{\varphi\tau}-1\right) \tag{1-182}$$

假如用 a 表示每个活化分子所构成的最后生成物的分子数目，如氢燃烧，有



$$H+3H_2+O_2 \rightarrow 3H+2H_2O$$

说明 1 个 H 原子在反应后产生 2 个分子水蒸气，则 $a=2$。

因此，产物的形成速率 w 为

$$w=fac=\frac{faw_0}{\phi}\left(e^{\phi\tau}-1\right) \tag{1-183}$$

由式（1-183）可知：

1）当 $f>g$，即 $\phi>0$ 时，说明链的分支速率将大于链的中断速率，反应就会自动加速而引起爆炸，则式（1-183）可简化为

$$w\approx\frac{faw_0}{\phi}e^{\phi\tau} \tag{1-184}$$

假设分支链反应在经过感应期后的反应速率为 w_{res}，则由式（1-184）可知

$$w_{res}=\frac{faw_0}{\phi}e^{\phi\tau_{res}} \tag{1-185}$$

或感应期 τ_{res} 为

$$\tau_{res}=\frac{1}{\phi}\ln\frac{\phi w_{res}}{faw_0}\approx\frac{1}{\phi}\ln\frac{w_{res}}{aw_0} \tag{1-186}$$

故近似地可认为

$$\tau_{res}\propto\frac{1}{\phi} \tag{1-187}$$

感应期与压力温度关系为

$$\tau_{res}=\frac{常数}{p^n e^{-E_a/RT}} \tag{1-188}$$

则有

$$\phi\approx p^n e^{-E_a/RT} \tag{1-189}$$

式（1-189）说明，在分支链反应中，实际的分支链反应常数 ϕ 是与压力、温度有关，且在反应物链着火之前，反应速率与温度的关系亦符合阿累尼乌斯定律的规律，所以当温度及压力增加时，实际的分支链反应常数 ϕ 亦随之增加。

图 1-11 中的曲线 1，即表示当 $\phi>0$ 时的反应速率与时间的关系曲线。

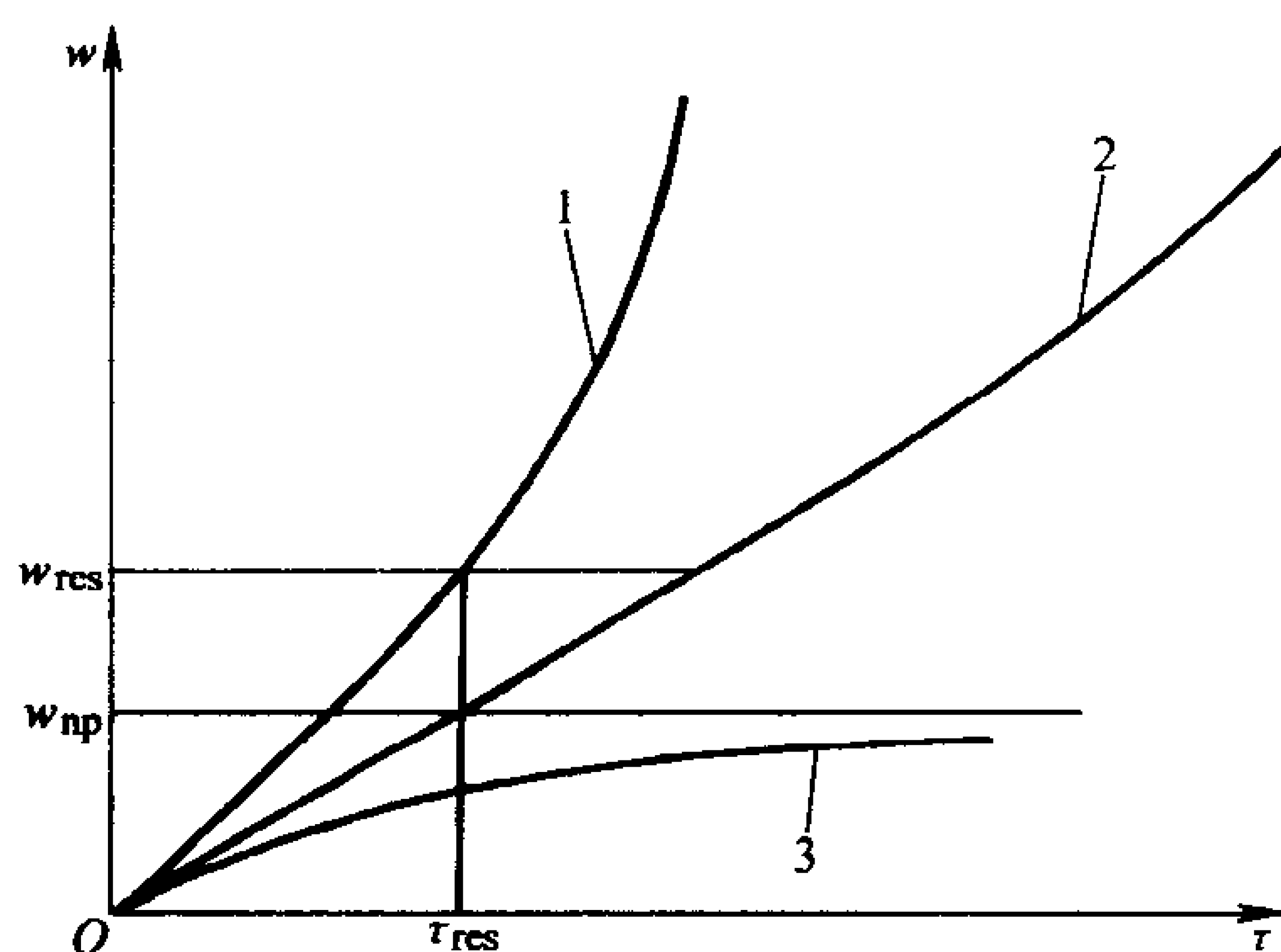


图 1-11　链反应过程中
反应速率与时间关系

2）当 $f=g$，即 $\phi=0$ 时，由式（1-183）可得

$$w=faw_0\tau \tag{1-190}$$

式（1-190）的关系如图 1-11 中的直线 2 所表示，其斜率为 faw_0。所以当 $\phi=0$ 时，只有当反应物浓度不变的条件下，其反应速率将随着时间按直线规律而增加，最后亦会导致爆炸。

3）当 $f<g$，即 $\phi<0$ 时，链的中断速率大于链的分支速率，这样反应就不可能自动加速，在这种情况下，当时间 $\tau\to\infty$ 时，则由式（1-185）可知其反应速率趋向于一个极限值 w_{np}，即

$$w_{np}=-\frac{faw_0}{\phi} \tag{1-191}$$

或

$$w_{np}=\frac{faw_0}{g-f} \tag{1-192}$$

如图 1-11 中曲线 3 所示。

将式（1-185）和式（1-191）相比，则有

$$\frac{w_{res}}{w_{np}}\approx-e^{\phi\tau_{res}} \tag{1-193}$$

式（1-193）表示，在分支链反应中的 w_{res} 将比 $\phi<0$ 时的极限反应速率 w_{np} 大 $e^{\phi\tau_{res}}$ 倍。

1.7.5　链着火的界限

由以上分析看，分支链反应着火的条件为　$\phi\geqslant0$。

试验表明，分支链反应的速率与压力、温度的关系是非常复杂的。

1.7.5.1　分支链反应速率与压力的关系

图 1-12 表示氢和氧化合时，其反应速率与压力的关系，可见分支的链着火有两个压力极限——上限和下限。

当反应混合物的压力低于某极限压力时即失去链着火的能力，该极限压力即称为**链着火的压力下限** p_1；而当反应混合物的压力高于某极限压力时即失去链着火的能力，该极限压力称为**链着火的压力上限** p_2。

如图 1-12 所示，在低压范围内（即曲线 *AB* 的压力范围内），反应速率是随着压力的增加而增加的，但是有限的。这是由于在低压范围内，分子运动的自由程较长，活化分子扩散到器壁的速度大，增加了在器壁上销毁活化分子的可能性，而使链断裂，所以在初始活化分子浓度不大的情况下，在低压范围内，反应只能以缓慢的稳定的速率进行。

当压力增加时，由于分子运动自由程减少，故亦相应地减少活化分子扩散到器壁而销毁的可能性，分支现象得以发展，反应速率也随之增加，当超过一定的压力——压力下限 p_1 时，反应即自动加速，以致引起分支链的自燃现象——“冷焰”现象，在较高的温度条件下，即引起爆炸现象。

当反应物压力达到压力上限 p_2 时，反应速率又忽然变小，这是由于在高压下，分子运动的自由程长度极小，绝大部分的活化分子是在气相中进行销毁的，这个销毁的主要原因是由于分子的碰撞，即活化分子与其他惰性分子或自己同类的普通分子之间的碰撞，而失去活化能，因此压力上限对于惰性气体的掺入是非常敏感的。

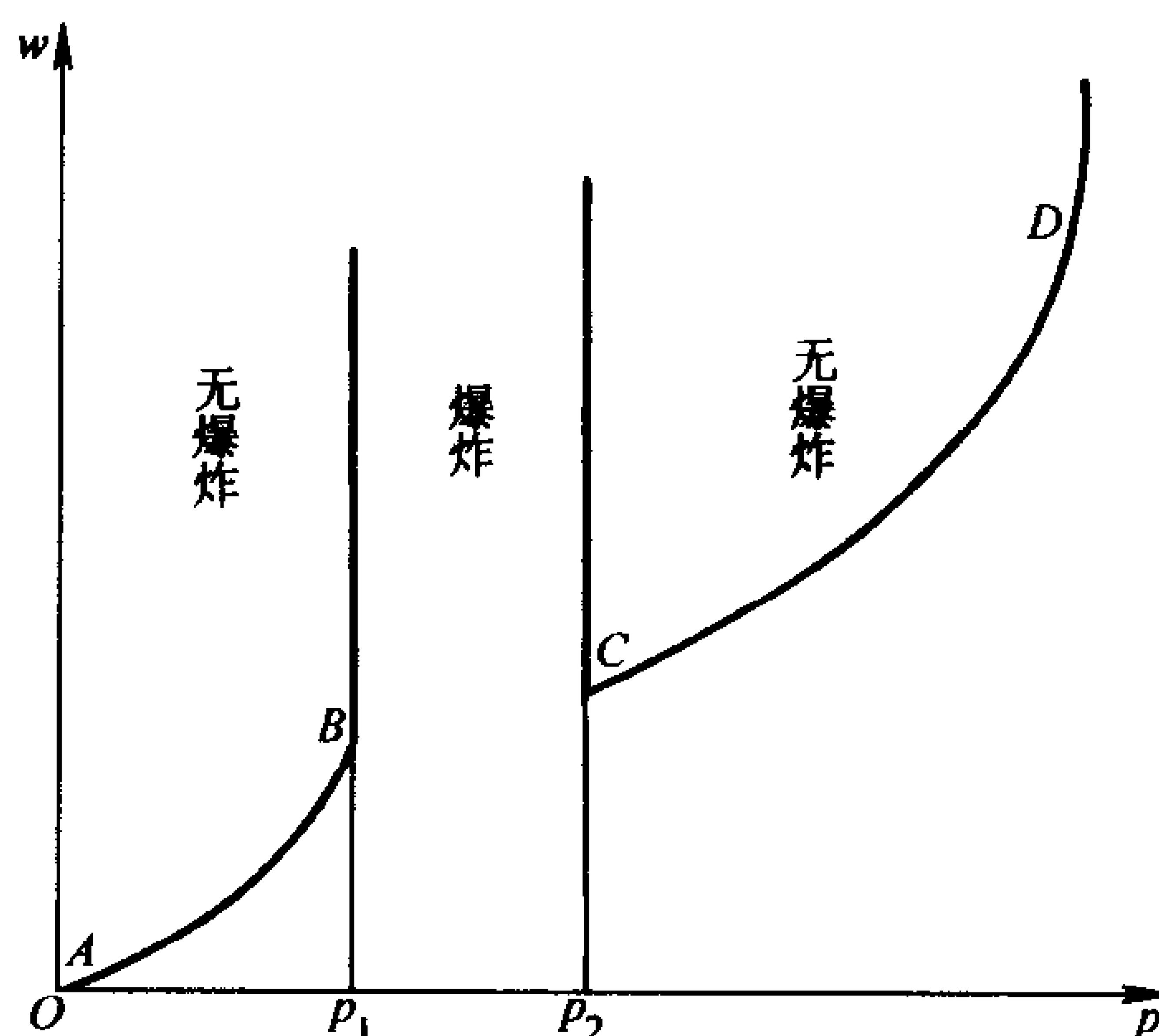


图 1-12　氢和氧化合时的反应速率与压力的关系

当反应还没进入由于热而引起自动加速以前，其反应速率是随着压力的增加而缓慢加快的，如图 1-12 的曲线 *CD* 部分。

链着火的压力下限与下列因素有关：

1）压力下限 p_1 与容器的直径有关。在容器的直径增加时，则活化分子扩散到器壁而销毁的可能性减少，因而亦相应地降低压力下限。

2）由实验证实，当在反应混合物中掺入惰性气体后，则在一定程度上使活化分子扩散到器壁而销毁的可能性减少，因此也就降低压力下限，这时的压力下限应看作反应物的分压力。

3）压力下限与器壁的材料性质有很大的关系。这是由于器壁的各种不同材料对于销毁活化分子的能力是不同的缘故。例如，金属和石墨销毁活化分子的

能力就要比玻璃来得大。

链着火的压力上限 p_2 主要与惰性气体的渗入有关。

1.7.5.2　链着火与温度的关系

氢和氧化合的链着火与温度关系如图 1-13 所示。

由图 1-13 可以看出，在 450℃以下，氢和氧相互化合的速率颇慢；在 600℃以上，则在各压力均会发生爆炸；而在 450～600℃范围内，则随着压力的不同而存在一个爆炸区。

在温度为 450～600℃范围内，当反应物压力低于低的爆炸界限，以及反应物压力在高的爆炸界限和第三爆炸界限之间，均不发生爆炸。

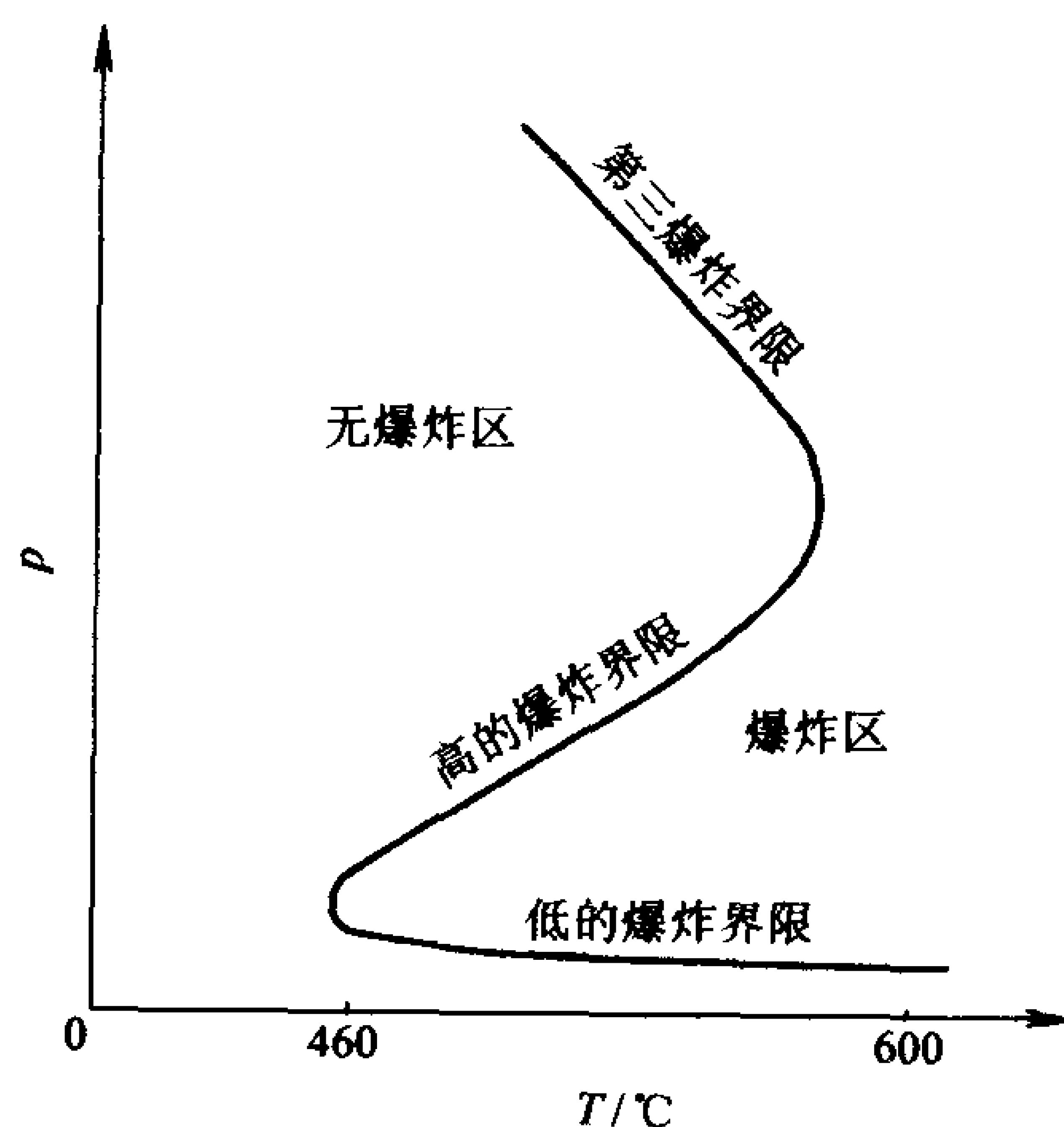
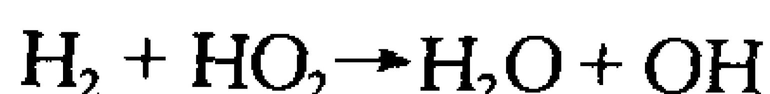


图 1-13　氢和氧化合时的爆炸界限

爆炸下界限差不多与温度无关，爆炸上界限是随着温度的增加而增加的。这是由于温度增加后，形成活化分子的速率增加，而活化分子销毁的速率一般是与温度无关的，所以扩大了爆炸区域。

氢气与氧气的反应尚有第三爆炸界限，这可能是由于在更高压力下，本来要扩散到容器壁面而销毁的活化分子就不再有更多的机会来这样做，因此在更高压力下，在壁面上断链比较少，而经碰撞重新产生链传递的机会就更多了，如



$$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$$

1.8　思考题与习题

1-1　试用下列参量表示第 i 种组分的浓度 c_i：

① ρ_i，μ_i；② c，A_i；③ p，T，A_i

1-2　对于反应速率表达式 $-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2c_M$。式中，M 表示混合物的所有成分。则：

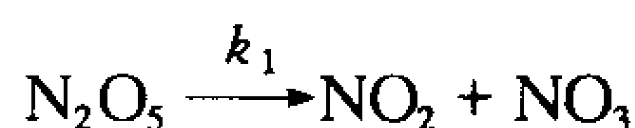
1）该反应的反应级数为多少？

2）试阐明反应速率是如何依赖于压力 p 的。已知，反应物 A 的相对浓度为 A_i。

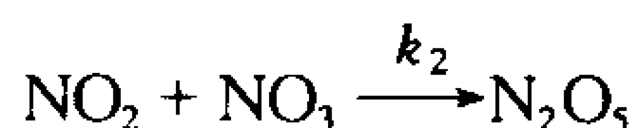
1-3　对于一个二级反应，若两个参加反应的反应物分别为 A_1 和 A_2，其初始浓度并不相等，分别为 $c_{A1,0}$和 $c_{A2,0}$；反应过程中两者消耗的浓度相等，均为 c_x；反应过程中的瞬时浓度分别为 c_{A1}和 c_{A2}。试确定该二级反应半衰期 $\tau_{1/2}$的表达式，并分析影响半衰期的因素。

1-4　设某一反应当温度由400℃增至410℃时，反应速率将增加至原来的e（e=2.718）倍，试计算出该反应的活化能 E_a，并简要说明反应活化能的物理意义及其影响因素。

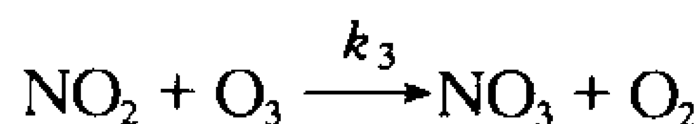
1-5　对于反应序列：



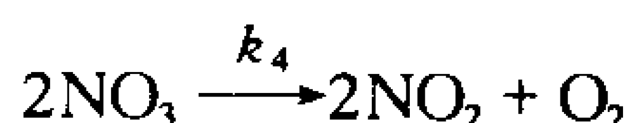
$$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$$



$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} N_2O_5$$



$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_3 + O_2$$



$$2NO_3 \xrightarrow{k_4} 2NO_2 + O_2$$

1）写出 N_2O_5、NO_2、NO_3、O_2、O_3 浓度变化速率的方程。

2）假定组分 NO_2 和 NO_3 处于稳定状态，求出它们的浓度。

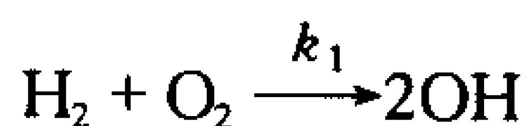
3）就NO的生成速率而言，稳定假设的结果意味着什么？

1-6　若三级反应 $\alpha A + \beta B = \gamma D$ 的反应速率可表示为

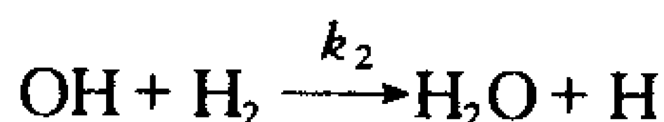
$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 c_B$$

且反应物A和B中均无惰性气体，试说明反应物A的相对浓度 A_1 对反应速率 w 的影响情况、定性地画出变化曲线（若反应过程中温度与压力均保持不变），并求出反应速率达到最大值时相对浓度 A_1 的值。

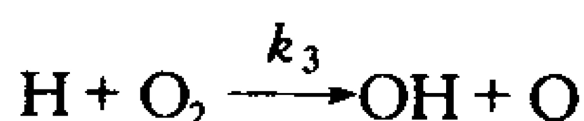
1-7　在低压下，若假设没有壁面反应，则 $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ 的反应可以认为是按下面的下述机理进行的：



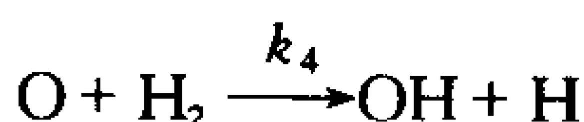
$$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} 2OH$$



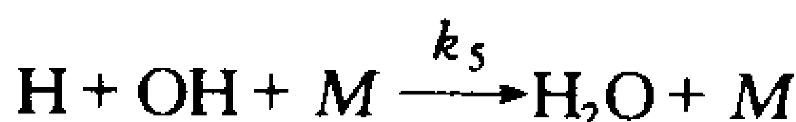
$$OH + H_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + H$$



$$H + O_2 \xrightarrow{k_3} OH + O$$



$$O + H_2 \xrightarrow{k_4} OH + H$$



$$H + OH + M \xrightarrow{k_5} H_2O + M$$

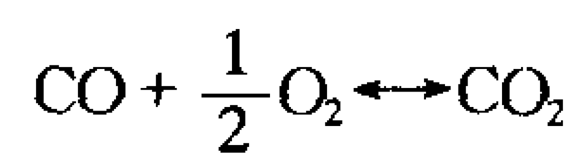
试采用“静态法”推导 H_2O 生成速率 $\frac{dc_{H_2O}}{d\tau}$。（用 c_{H_2}，c_{O_2} 表示）

$$\left\{答案：\frac{dc_{H_2O}}{d\tau} = 2k_2 c_{O_2} c_{H_2}\left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_5 c_M}\right)\right\}$$

1-8　在火箭的燃烧室中含有H原子和OH游基，其浓度均为 4×10^{-6}mol/cm^3，温度为3000K，总的气体浓度为 4×10^{-4}mol/cm^3。若这些气体是在1000K的温度下从燃烧室排出，此时 H_2O 基本上不离解，密度是燃烧室内气体密度的1/40，若排气以3048m/s的速度流动。试计算在下游中多远的地方能测出H和OH已有99%再化合。假设除 $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$ 外（$k = 10^{16}$cm^6/（mol^2·s），且与温度无关），不考虑其他的再化合反应。

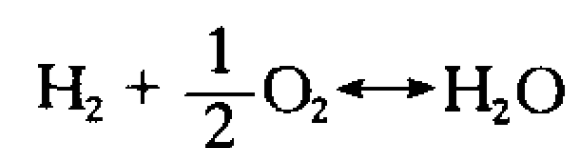
{答案：$x = 30.8$m}

1-9　从化学平衡、活化能方面分析，为什么



$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow CO_2$$

及



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longleftrightarrow H_2O$$

的分解反应在高温下变得严重。

1-10　当一个反应由很多中间步骤完成时，反应速率是由各步骤中哪些步骤决定的?

1-11　化学反应的反应级数能由化学反应方程式确定吗? 若不能，则应如何确定?

第 2 章　燃料的着火理论

2.1　燃烧过程的热力爆燃理论

燃烧过程一般可分为两个阶段，第一个阶段为着火阶段，第二个阶段为着火后的燃烧阶段。在第一阶段中，燃料和氧化剂进行缓慢的氧化作用，氧化反应所释放的热量只是提高可燃混合物的温度和累积活化分子，并没有形成火焰。在第二阶段中，反应进行得很快，并发出强烈的光和热，形成火焰。

有两种使可燃混合物着火的方法：自燃着火和强迫着火。

1. 自燃着火

自燃着火是依靠可燃混合物自身的缓慢氧化反应逐渐积累热能和活化分子，从而自行加速反应，最后导致燃烧。所以自燃着火有两个条件：

1）可燃混合物应有一定的能量储存过程。

2）在可燃混合物的温度不断提高，以及活化分子的数量不断积累后，从不显著的反应自动地转变到剧烈的反应。

例如，柴油机将液体燃料喷射到可以使其自燃的高温高压的空气中，进行自燃，就是利用可燃混合物的自燃着火的性质。

在着火过程中，剧烈反应的现象称之为**爆燃**，分析研究爆燃过程的理论即为爆燃理论。

在可燃混合物的着火过程中，主要依靠热能的不断积累而自行升温，最终达到剧烈的反应的爆燃称为**热力爆燃**。

如果可燃混合物的着火过程，主要依靠链分支而不断积累活化分子，最终达到剧烈的反应而释放热量的爆燃称为**链爆燃**。

所以，热力爆燃和链爆燃是两种不同类型的着火过程。在炉内的燃烧过程中，对链反应来说，由于燃烧反应所释放的热量使可燃混合物温度提高，使热力活化得以加强，从而增加活化分子数目，强化其链反应。即使开始时链反应是在低温下进行，由于反应后所放出的热量使可燃物温度提高，这样也会强化热力活化，而使链反应进一步加速引起爆燃。这种既有升温而使可燃混合物反应加速，也有分支链反应加强而使可燃混合物反应加速，最终达到剧烈反应和释放热量的爆燃称为**链热力爆燃**。

2. 强迫着火

强迫着火是有一外加的热源向局部地区的可燃混合物输送热量，使之提高

温度和增加活化分子的数量，迫使局部地区的可燃混合物完成着火过程而达到燃烧阶段，然后以一定的速度向其他地区扩展，导致全部可燃混合物燃烧的方式。例如，靠电火花或炽热物体来加热局部区域的可燃混合物的着火方式就属于强迫着火。锅炉中的燃气、油雾炬或煤粉气流靠高温烟气的回流和炉墙的辐射换热而达到着火条件，形成燃烧区域，并以一定的速度向未燃的气流扩展，使燃烧器喷出的可燃混合物连续地着火和燃烧的方式，也属于强迫着火。

2.1.1 谢苗诺夫的可燃气体混合物的热力着火理论

1. 热力着火理论

如有一体积为 V (m^3) 的容器，其中充满了均匀可燃气体混合物，其浓度为 c (mol/m^3)，容器的壁温为 T_0 (K)，容器内的可燃气体混合物正以速率为 w [$mol/(m^3 \cdot s)$] 在进行反应。化学反应后所放出的热量，一部分加热了气体混合物，使反应系统的温度提高，另一部分则通过容器壁传给了周围环境。

为了简化计算起见，谢苗诺夫采用“零维”模型，即不考虑容器内的温度、反应物浓度等参数的分布，而是把整个容器内的各参数都按平均值来计算。假定：

1）容器内各处的混合物浓度及温度都相同。

2）在反应过程中，容器内各处的反应速率都相同。

3）容器的壁温 T_0 及外界环境的温度在反应过程中保持不变。（决定传热强度的温度差就是壁温和混合物之间的温差。）

4）在着火温度附近，反应所引起的可燃气体混合物浓度的改变是忽略不计的。如以 Q_1 表示在单位时间内由于化学反应而释放的热量 (J/s)，则

$$Q_1 = wqV \tag{2-1}$$

式中　w——化学反应速率，单位为 $mol/(m^3 \cdot s)$；

q——化学反应的摩尔热效应，单位为 J/mol；

V——容器的体积，单位为 m^3。

化学反应速率 w 为

$$w = k_0 e^{-E_a/RT} c^n \tag{2-2}$$

若取反应级数 $n=1$，则

$$w = k_0 e^{-E_a/RT} c \tag{2-3}$$

将式 (2-3) 代入式 (2-1)，有

$$Q_1 = qVk_0 e^{-E_a/RT} c \tag{2-4}$$

令　$A = qVck_0$，由以上各假定，A 为常数，则式 (2-4) 可写为

$$Q_1 = Ae^{-E_a/RT} \tag{2-5}$$

在单位时间内由容器传给周围环境的热量 Q_2 为

$$Q_2 = \alpha S(T - T_0) \tag{2-6}$$

式中　α——表面传热系数，单位为 W/（$m^2 \cdot K$）；

S——容器的表面积，单位为 m^2；

T——某时刻 τ 时容器内混合物的温度，单位为 K；

T_0——容器壁温，单位为 K。

表面传热系数 α 与容器的形状、大小及材料有关，对于一定形状、大小的容器来讲，αS 为一常数，令 $B=\alpha S$，则式（2-6）可写成

$$Q_2 = B(T - T_0) \tag{2-7}$$

（1）散热强度对着火的影响　如图 2-1 所示。Q_1 表示式（2-5）为一指数曲线，Q_2'、Q_2''、Q_2'''都为直线，其斜率为 αS，分别表示式（2-7）在三种不同散热条件下的情况。现在来分别讨论这三种不同散热强度条件下的情况：

1）当散热强度很大，即如图 2-1 中的散热直线 Q_2' 的情况。随着容器内可燃混合物的化学反应不断进行，温度不断提高。由式（2-5）可知，可燃混合物燃烧所放出的热量 Q_1 是按指数的关系随温度的增加而增加的；而由式（2-7）可知，散热量 Q_2'随温度（$T-T_0$）的增加而增加。

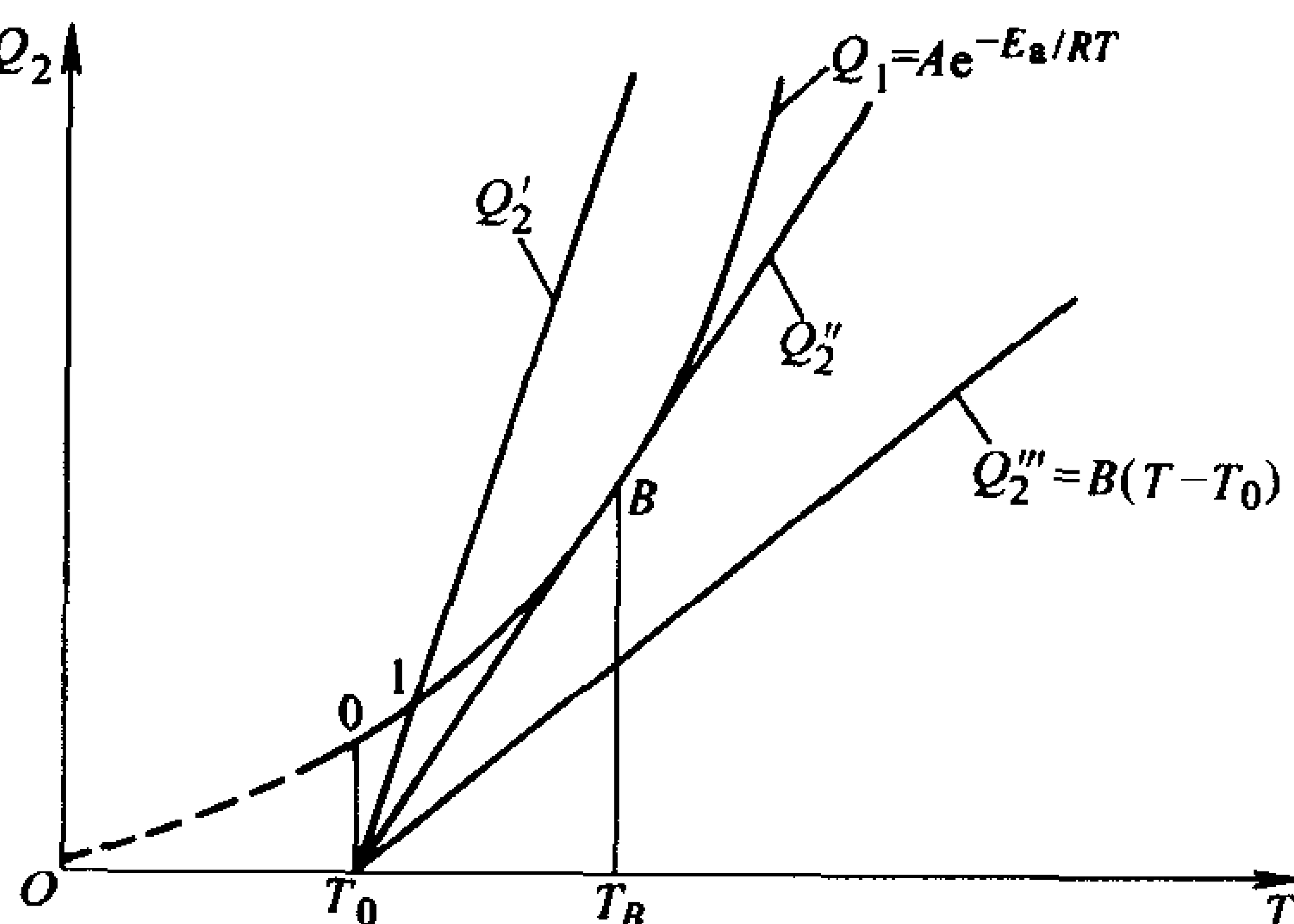


图 2-1　化学反应放热和对流散热与温度的关系

在开始时，如图 2-2 所示的 0－1 段，反应所放出的热量大于向外散发的热量，因此容器内的可燃混合物的温度增加。到温度为 T_1 时，即散热线 Q_2'与放热曲线 Q_1 相交处，达到热量平衡，散发的热量恰好等于反应放出的热量。如温度再升高时，散发的热量大于放出的热量，结果又使状态回到原来的点 1 处。在点 1 处，温度仍很低，释热率也很小，容器中的可燃混合物将永远处于 T_1 的温度水平，反应只不过是缓慢的氧化作用，不可能导致自行爆燃。一般燃料与空气的长期安全贮存情况下，都处于这种状态，燃料成分在有限时间内几乎不发生变化。

至于散热曲线 Q_2'与放热曲线 Q_1 的另一交点 2 处，如图 2-3 所示，虽然也是 $Q_1=Q_2'$，但点 2 的状态是很不稳定的。因为当温度略低于 T_2 时，就会因 $Q_1 < Q_2'$而回复到点 1；如当温度略高于 T_2 时，就会因 $Q_1 > Q_2'$使反应加速得非常剧烈，一直到容器内的可燃混合物烧完为止。在缓慢的氧化过程中，可燃混合

物自 T_0 逐渐升高温度时，不可能自动越过点 1，因为如果温度略大于 T_1，就会自行回复到点 1 的状态，因此不可能自行到达点 2 而转为爆燃。

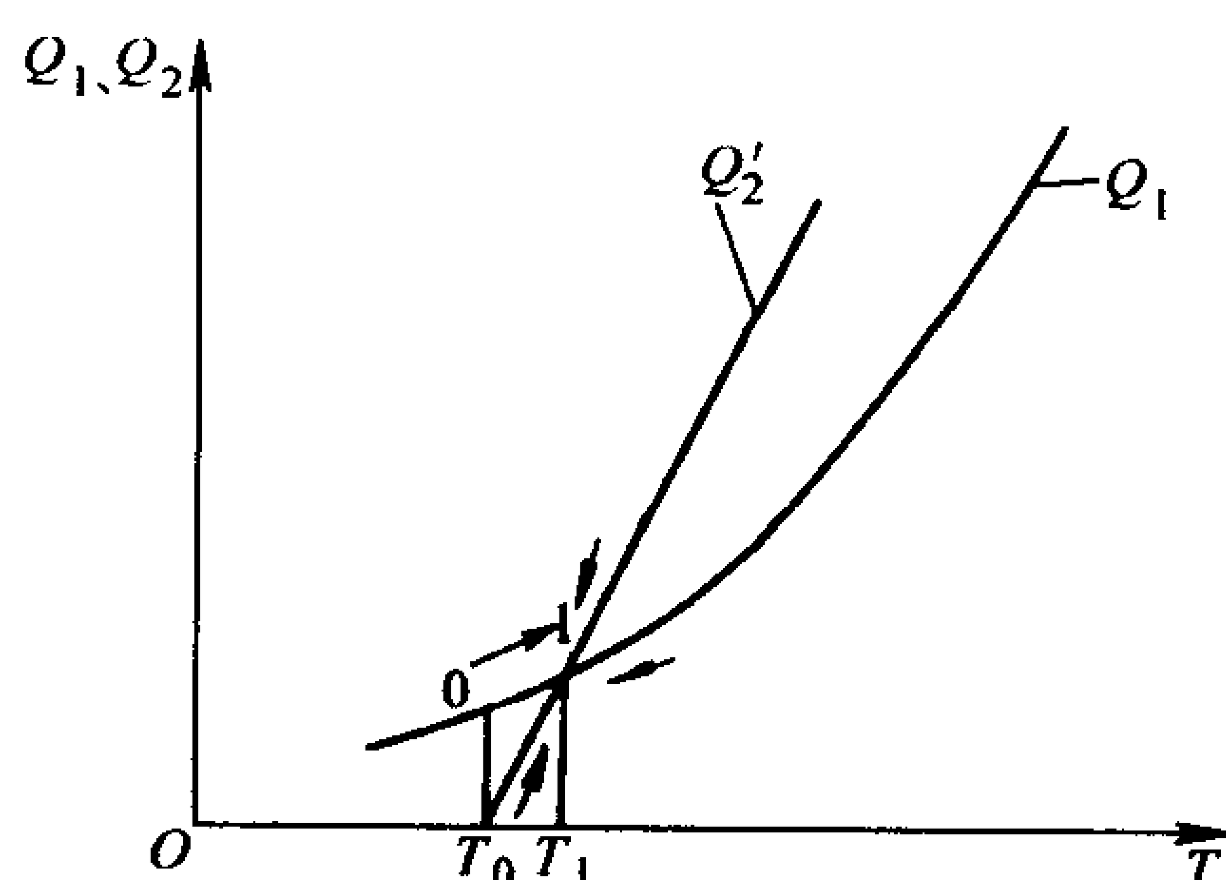


图 2-2　稳定在低温度范围时的氧化反应

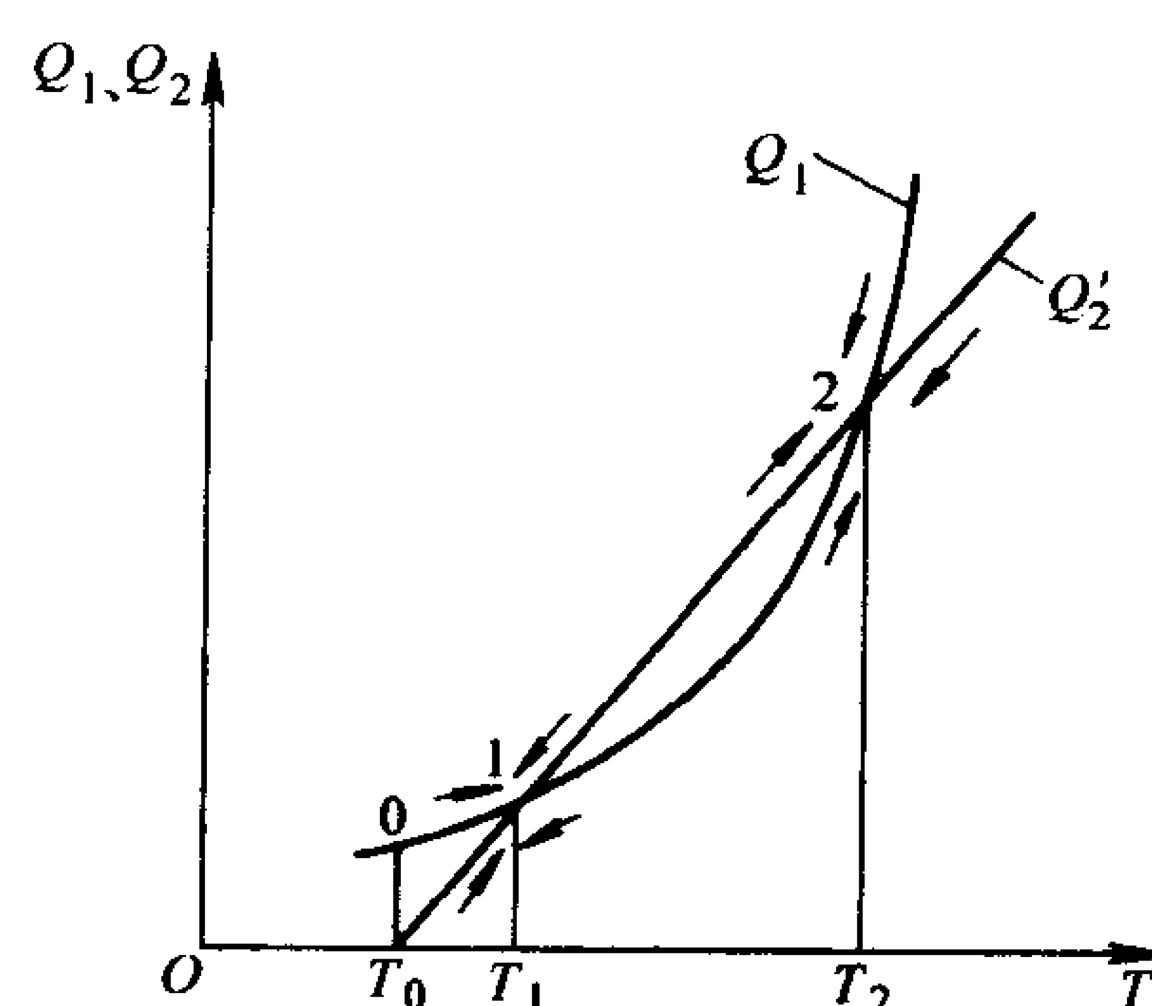


图 2-3　放热与散热的关系

2）当散热强度很小时，如图 2-1 中的散热直线 Q_2'''所示的情况。在这种情况下，反应所放出的热量永远大于散发的热量，即 $Q_1>Q_2'''$。容器内可燃混合物的温度将不断提高，化学反应随温度的升高而加速，这样即会导致可燃混合物爆燃。

3）当散热强度按图 2-1 中的直线 Q_2''进行时的情况。在这种情况下，从温度 T_0 开始，反应所放出的热量大于散发的热量，即 $Q_1>Q_2''$。容器内的可燃混合物温度不断增加，当温度升高而达到 B 点时，散热线与放热曲线正好相切，这时，反应所放出的热量恰好等于散发的热量，即 $Q_1=Q_2''$。但是 B 点也是不稳定的，假如散热稍许少一些的话，就会使可燃混合物导向高温区域，反应就会剧烈加速而发生爆燃。相反，如果散热稍许大一些，就会使反应永远停留在低温的氧化区。因此处于临界状态的 B 点称为**着火点**，其相应的温度 T_B 称为**着火温度**，相应的周围介质温度 T_{0K}（如图 2-4 所示）就是可能引起可燃混合物爆燃的最低温度，称之为**自燃温度**。而**爆燃感应期** τ 就是指从初始状态由反应速率到达 B 点所对应的反应速率所需的时间。也可以说，爆燃感应期 τ 是从初始温度提高到着火温度 T_B 所需的时间。

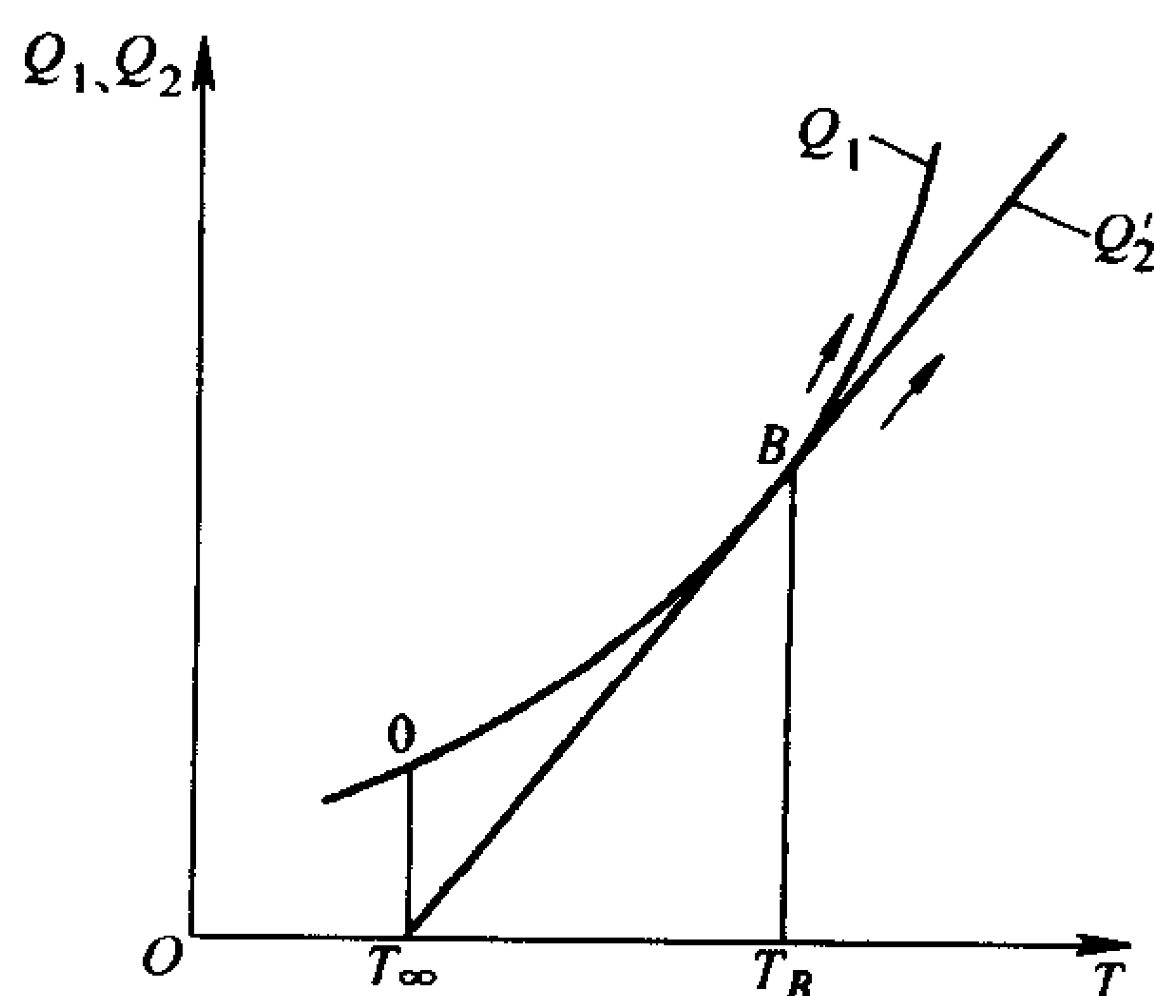


图 2-4　处于临界状态的放热与散热的关系

（2）不同壁温 T_0 对着火的影响　如图 2-5 所示，当壁温为 T_0'时，反应系统将稳定在点 1 处，即可燃混合物处于低温的

氧化区。当壁温增加到 T_2'''时，这时可燃混合物燃烧释放出来的热量将永远大于向环境散发的热量，使可燃混合物的温度不断提高而导致高温燃烧区域发生爆燃现象。当壁温为 T_0''时，散热线与放热曲线在点 B 处相切，相应于点 B 处的状态条件，即为临界着火条件。

（3）不同压力对着火的影响　如果不改变可燃混合物向外界环境的散热条件，而改变容器内可燃混合物的压力时，则反应速率将随着压力的增加而增加，反应的放热强度也随压力的增加而增加。如图 2-6 所示，在不同的可燃混合物压力的情况下，也存在着放热曲线 Q_1''与散热线 Q_2 相切的情况。图 2-6 中所表示的临界着火条件的可燃混合物压力为 p_2。当压力低于 p_2 时，如 $p_3 < p_2$，则可燃混合物将停留在低温的氧化区。当压力高于 p_2 时，如 $p_1 > p_2$，则可燃混合物将被引向高温的燃烧区域，即发生燃烧现象。

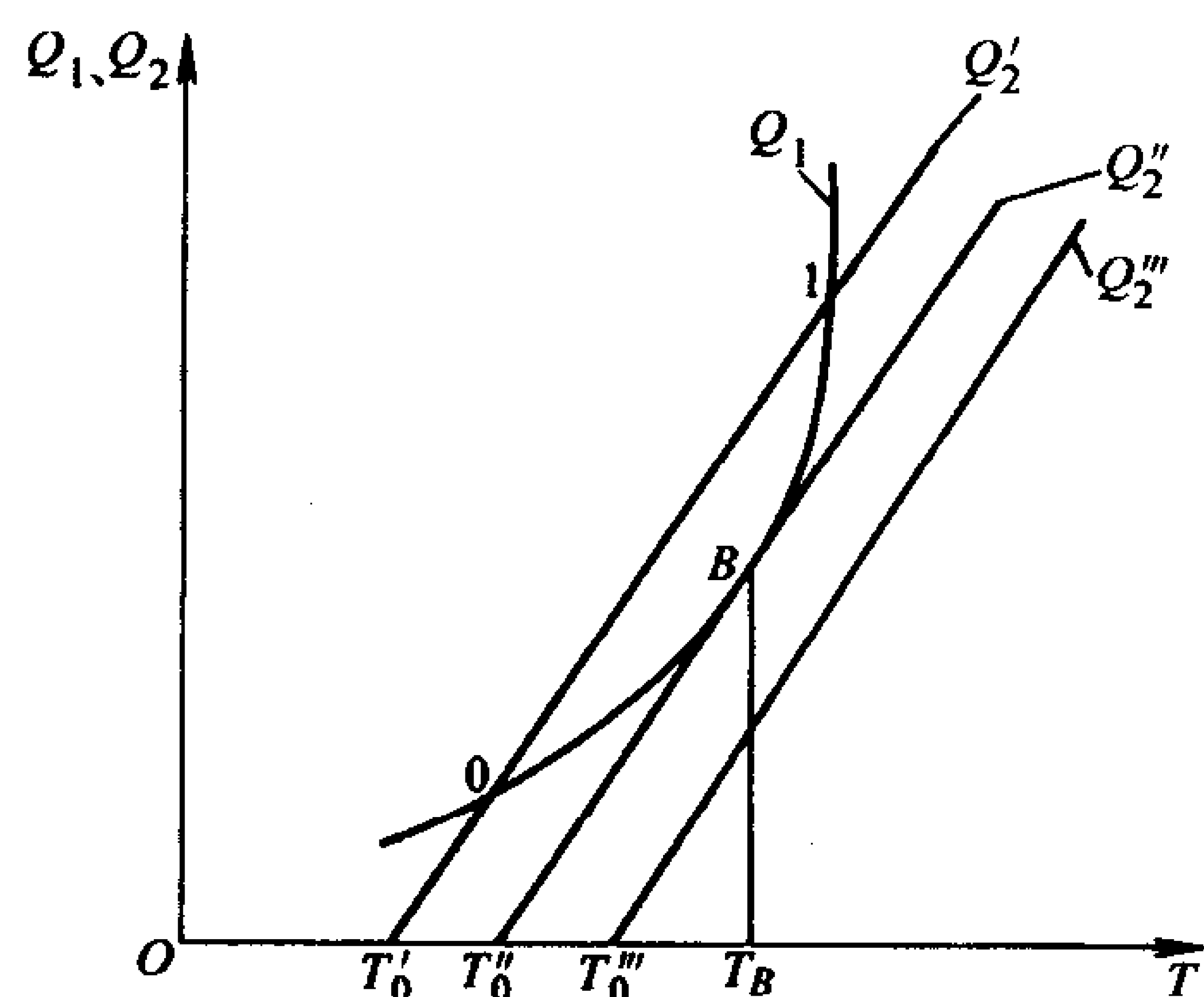


图 2-5　改变壁温 T_0 对着火的影响

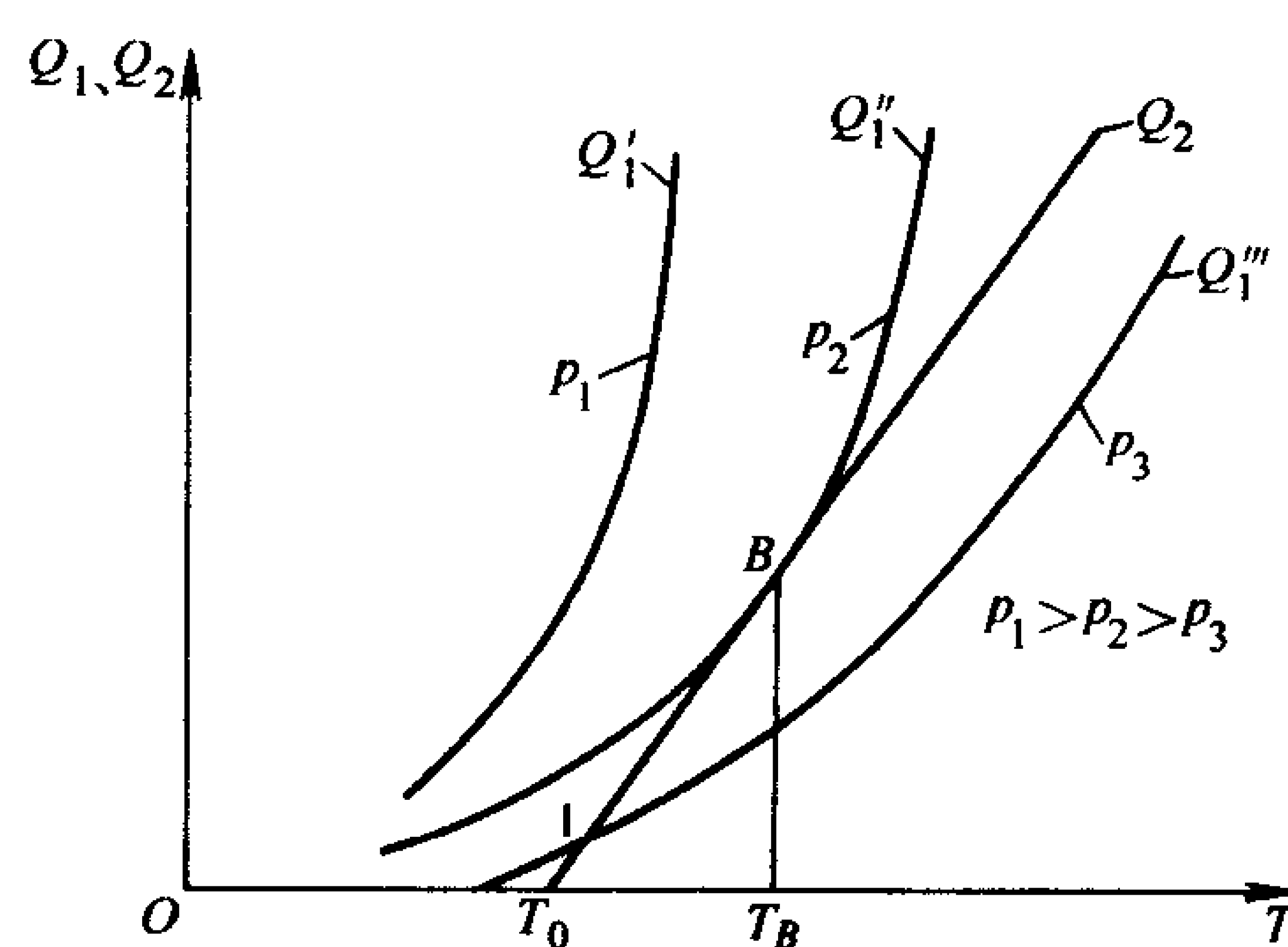


图 2-6　不同可燃混合物压力对着火的影响

临界着火条件实际上是一种极限情况。当可燃混合物的放热总要比散热来得大时，由于热量的不断积累，使可燃混合物的温度不断提高，反应速率自动加速，最后导致爆燃，所以**临界着火条件**也是可燃混合物的反应从缓慢的反应自动转变到剧烈反应的临界条件。

由以上的分析可知，可燃混合物的着火温度不仅由可燃混合物的性质来决定，而且也与周围介质的环境温度、换热条件、容器的形状和尺寸等因素有关。

2. 爆燃临界条件的定量关系

散热曲线 Q_2 与放热曲线 Q_1 相切的数学条件为

1）散热与放热相等，即

$$Q_1 = Q_2 \tag{2-8}$$

2）在两曲线相切点 B 处的斜率应相等，即

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{dQ_2}{dT} \tag{2-9}$$

在 B 点处的可燃混合物温度为 T_B，相应的自燃温度为 T_{0K}，将式（2-5）及式（2-7）代入式（2-8），得

$$Ae^{-E_a/RT_B} = B(T_B - T_{0K}) \tag{2-10}$$

将式（2-5）及式（2-7）代入式（2-9），得

$$Ae^{-E_a/RT_B}\frac{E_a}{RT_B^2} = B \tag{2-11}$$

将式（2-10）代入（2-11），并整理得

$$RT_B^2 - E_aT_B + E_aT_{0K} = 0 \tag{2-12}$$

则解得

$$T_B = \frac{E_a \pm \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{0K}}}{2R} \tag{2-13}$$

如上式中取"+"号，则 T_B 可达 10000K 以上，这与实际不相符合，所以取"-"号，得

$$T_B = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4R}{E_a}T_{0K}}}{2\frac{R}{E_a}} \tag{2-14}$$

将式（2-14）按二项式展开，得

$$T_B = \frac{2\frac{RT_{0K}}{E_a} + 2\left(\frac{RT_{0K}}{E_a}\right)^2 + 4(RT_{0K}/E_a)^3 + \cdots}{2\frac{R}{E_a}} \tag{2-15}$$

一般情况下，$E_a \approx 200\text{kJ/mol}$，$T_{0K} = 500 \sim 1000\text{K}$，于是 $E_a \gg RT_{0K}$，可略去上式中的高于二次方的各项；有

$$T_B = T_{0K} + \frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-16}$$

令 $\Delta T_B = (T_B - T_{0K})$，则由上式可知

$$\Delta T_B = \frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-17}$$

式中　ΔT_B——加热程度，单位为 K。

在通常条件下，活化能 $E_a = 1\times10^5 \sim 2.5\times10^5\text{J/mol}$，当 $T_{0K} = 700\text{K}$ 时，则加热程度 ΔT_B 约为 16～40K，即一般情况下，T_B 很接近 T_{0K}。

在着火温度 T_B 时的可燃混合物反应速率 w_B 可由式（2-2）求得

$$w_B = k_0e^{-E_a/RT_B}c^n \tag{2-18}$$

将式（2-16）代入式（2-18），得

$$w_B = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_{0K}}\frac{1}{\left(1+\frac{RT_{0K}}{E_a}\right)}} c^n \tag{2-19}$$

将$\dfrac{1}{1+\dfrac{RT_{0K}}{E_a}}$按二次式展开，有

$$\frac{1}{1+\dfrac{RT_{0K}}{E_a}} = 1 - \frac{RT_{0K}}{E_a} + \left(\frac{RT_{0K}}{E_a}\right)^2 - \cdots \tag{2-20}$$

同样由于 $E_a \gg RT_{0K}$，则

$$\frac{1}{1+\dfrac{RT_{0K}}{E_a}} \approx 1 - \frac{RT_{0K}}{E_a} \tag{2-21}$$

将式（2-21）代入式（2-19）后得

$$w_B = k_0 e^{1-E_a/RT_{0K}} c^n \tag{2-22}$$

即

$$w_B = e w_0 \tag{2-23}$$

式中 $w_B = k_0 e^{-E_a/RT_{0K}} c^n$——$T_{0K}$温度下的可燃混合物反应速率。

可见，着火温度 T_B 时的反应速率等于自燃温度 T_{0K}时的反应速率的 e 倍。

为了讨论爆燃临界状态下的温度与可燃混合物压力之间的关系，将式（2-17）代入式（2-10），得

$$qVk_0c^n e^{-\frac{E_a}{RT_{0K}\left(1+\frac{RT_{0K}}{E_a}\right)}} = \alpha S \frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-24}$$

即

$$qVk_0c^n e^{1-E_a/RT_{0K}} = \alpha S \frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-25}$$

对上式取对数得

$$\ln\left(\frac{c^n}{T_{0K}^2}\right) = \frac{E_a}{RT_{0K}} - \ln\frac{qVk_0E_a}{\alpha SR} - 1 \tag{2-26}$$

令 $b = -\left(1 + \ln\dfrac{qVk_0E_a}{\alpha SR}\right)$，又因 $c = p_K/RT_{0K}$，则式（2-26）变为

$$\ln\left(\frac{p_K^n}{R^n T_{0K}^{n+2}}\right) = \frac{E_a}{RT_{0K}} + b \tag{2-27}$$

或者

$$\frac{p_K^n}{R^n T_{0K}^{n+2} e^{E_a/RT_{0K}}} = e^b \tag{2-28}$$

对于一定的容器和条件，e^b = 常数，则得爆燃临界条件下的 p_K^n 与 T_{0K}之间的关系为

$$\frac{p_{K}^{n}}{R^{n}T_{0K}^{n+2}e^{E_{a}/RT_{0K}}} = 常数 \tag{2-29}$$

按式（2-29）可作出图 2-7 所示的爆燃区，理论分析的结果与实验在定性上是一致的。

1）对于一定成分的可燃混合物，在某一压力和$\frac{\alpha S}{V}$值下，只有外界温度达到图 2-7 中 K 点相应的温度 $T_{0K,K}$时，可燃混合物才会爆燃。如外界温度低于临界温度 $T_{0K,K}$时，可燃混合物就不可能燃烧，而只能处于低温氧化状态。同理，可燃混合物在 $T_{0K,K}$温度下，如压力低于 K 点相应的临界压力 $p_{K,K}$时，可燃混合物也不会发生爆燃。如果可燃混合物原来处于不爆燃区域，如图 2-7 中的 1 点，在施以绝热压缩后，可燃混合物的温度和压力将同时上升，在到达 K 点后，即发生爆燃（如图 2-7 的 $1-K_1$ 线）。这就是工程中常用的加压方法，可使可燃混合物发生爆燃。

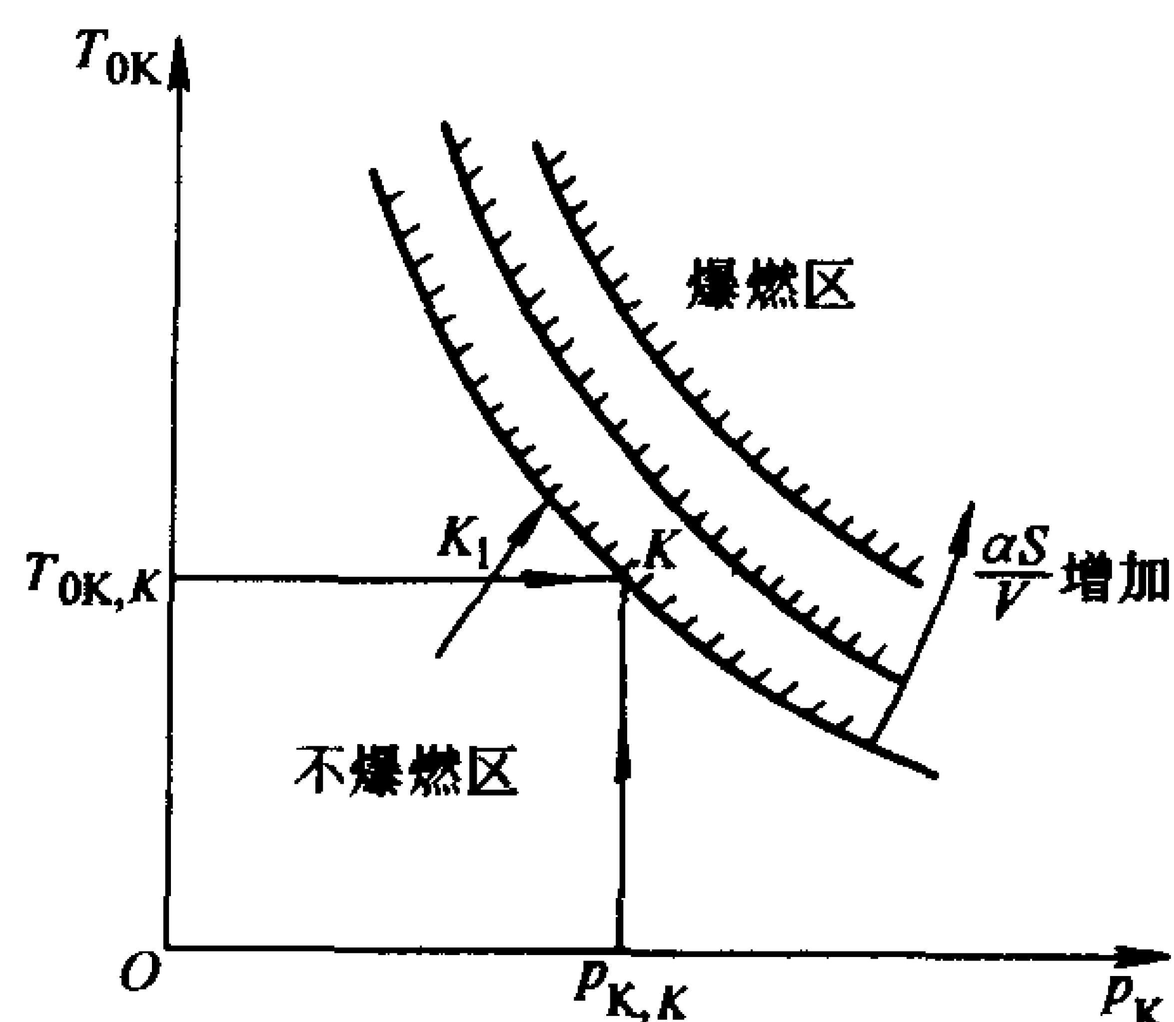


图 2-7　爆燃临界条件下的温度与压力的关系

2）在图 2-7 中还表示出了随着散热强度$\frac{\alpha S}{V}$增大，爆燃临界曲线则向上移动。

3）在一定压力下，可燃混合物中可燃物和氧化剂的相对成分不同时，发生爆燃的自燃温度也有所不同。例如在双分子二级反应中，可燃混合物中可燃物 A 的浓度为c_A，它相应的分压力为 p_A，而氧化剂 B 的浓度为c_B，分压力为 p_B，则有

$$p_A = c_A RT \qquad p_B = c_B RT \tag{2-30}$$

$$p = p_A + p_B \tag{2-31}$$

式中　p——可燃混合物的全压力，单位为 Pa。

则式（2-24）可写成

$$qVk_0c_Ac_Be^{-\frac{E_a}{RT_{0K}\left(1+\frac{RT_{0K}}{E_a}\right)}} = \alpha S\frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-32}$$

或写成

$$qVk_0c_Ac_Be^{1-E_a/RT_{0K}} = \alpha S\frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-33}$$

在发生爆燃情况下，式（2-31）中的 p 达到p_K，则上式可写成

$$qVk_0c_Ac_Be^{1-E_a/RT_{0K}}\frac{p_A(p_K-p_A)}{(RT_{0K})^2} = \alpha S\frac{RT_{0K}^2}{E_a} \tag{2-34}$$

式（2-34）可由图2-8表示，在 p_A 很小或 p_A 很大时，对应的自燃温度 T_{0K} 均增大。在某一临界值 $T_{0K,1}$ 下，有两个临界分压力 p_A' 及 p_A''，或相应的两个临界浓度 c_A' 及 c_A''，可燃物的浓度只有在（$c_A' - c_A''$）范围内才能爆燃。也就是说，在一定的温度下，可燃物的浓度过稀或过浓都不会发生爆燃。对于可燃物为液体燃料蒸气，氧化剂为空气组成的可燃混合物，此浓度界限即称为**贫油限**和**富油限**。因此，图2-8中所表示的 c_A' 及 c_A''，即为一定温度下的**爆燃浓度限**。

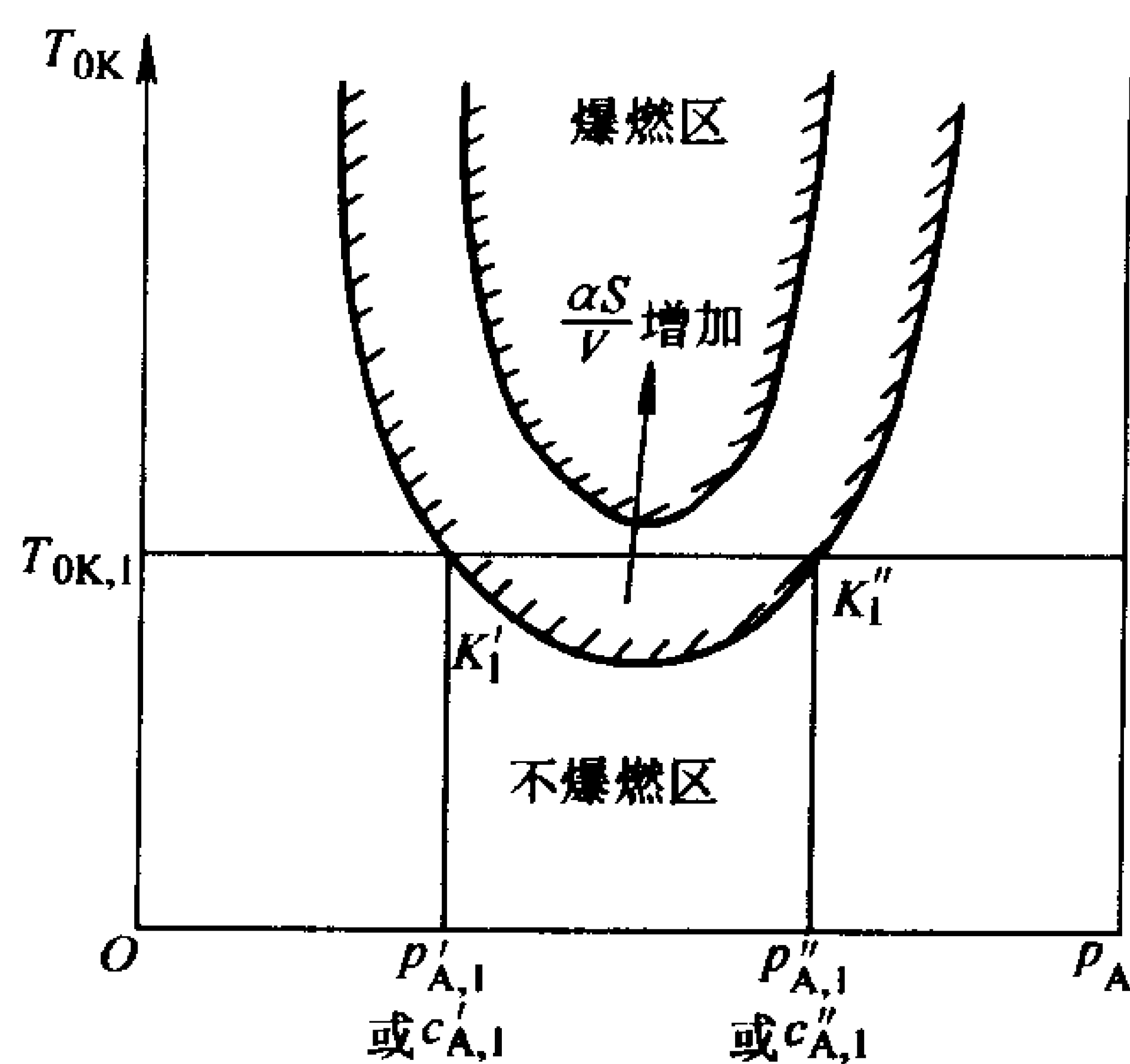


图2-8 爆燃与燃料浓度关系示意图

在图2-8中还表示有不同散热强度 $\alpha S/V$ 下的爆燃临界曲线，随着散热强度的增加，爆燃临界曲线将上移，在一定温度下爆燃浓度限将缩小。

2.1.2 爆燃感应期

可燃混合物在达到着火点前，有一爆燃感应期 τ_i。

开始时，可燃混合物的反应速率为 $w=0$，在着火之时的反应速率 $w_B = k_0 e^{-E_a/RT} c_B^n$，其中 c_B 为可燃混合物在着火点 B 的浓度，在自燃过程中，反应速率是很低的，所以从开始 $\tau=0$ 到 $\tau=\tau_i$ 这段感应期内的平均反应速率 w_i 可取为

$$w_i = \frac{1}{2} w_B = \frac{1}{2} k_0 e^{-E_a/RT_B} c_B^n \tag{2-35}$$

可燃混合物浓度 c_0 降到 c_B 所经历的时间即为爆燃感应期 τ_i，即有

$$\tau_i = \frac{c_0 - c_B}{w_i} \tag{2-36}$$

由于（$c_0 = -c_B$）正比于（$T_B = -T_{0K}$），由式（2-16）知

$$(T_B - T_{0K}) \propto \frac{RT_B^2}{E_a}$$

所以式（2-36）可写成

$$\tau_i \propto \frac{RT_B^2}{E_a} \frac{2}{k_0 e^{-E_a/RTB} c_B^n} \tag{2-37}$$

同样，将 $c_B = \frac{p_K}{RT_0}$ 代入上式，则得爆燃感应期 τ_i 与着火温度 T_B 和爆燃临界压力 p_K 的关系

$$\frac{\tau_i p_K^n}{T_B^{n+2} e^{E_a/RT_B}} = \text{常数} \tag{2-38}$$

图 2-9 为戊烷和空气所组成的可燃混合物，在过量空气系数 $\alpha = 0.86$ 时，所测得的爆燃感应期 τ_i 与温度 T_B 和压力 p_K 的关系，证明实验曲线与理论分析基本上是一致的。

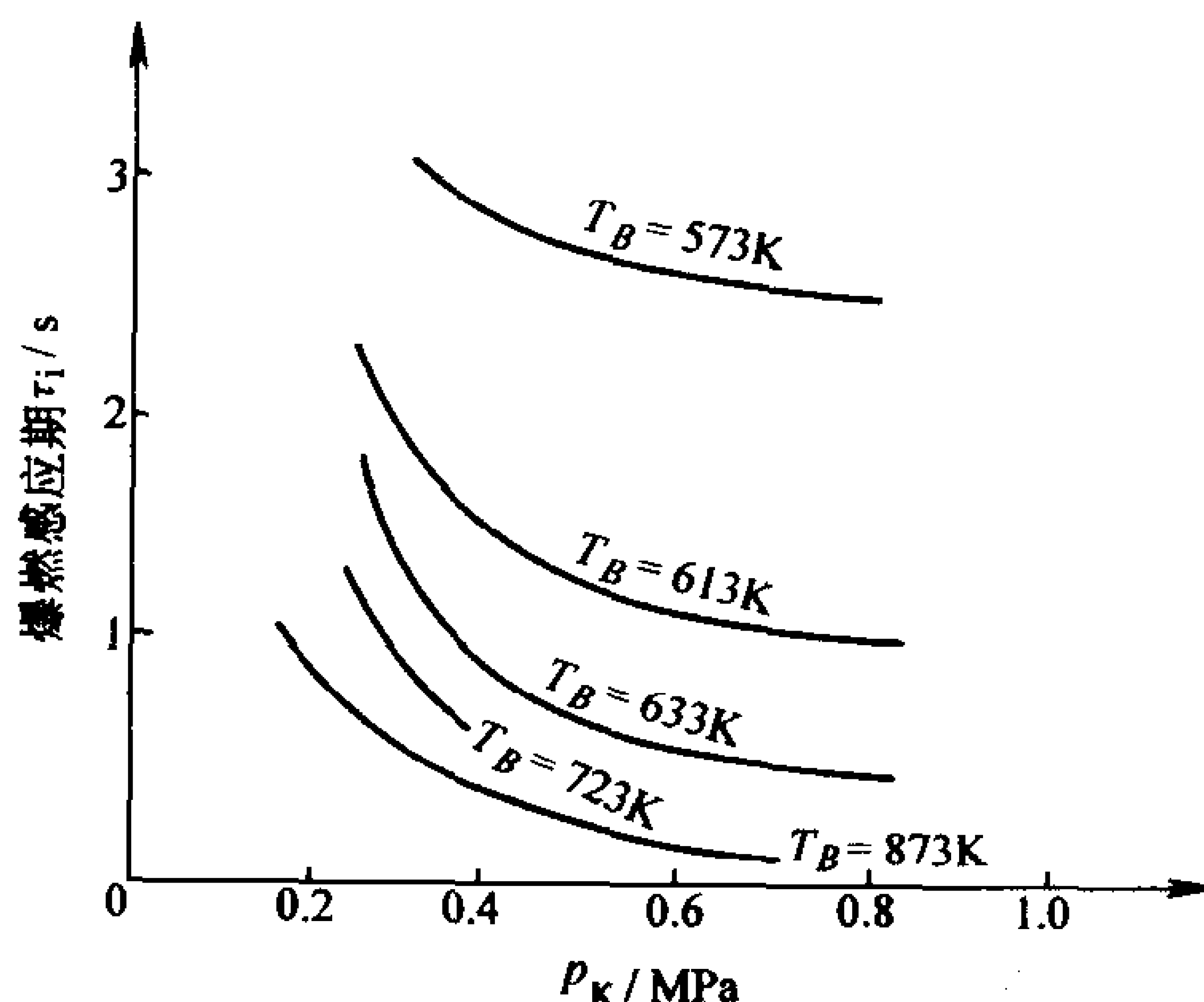


图 2-9　戊烷与空气，在 $\alpha = 0.86$ 时的爆燃感应期与不同压力 p_K 及温度 T_B 的实验曲线

2.2　链爆燃理论

可燃混合物爆燃过程中的不少问题可由热力爆燃理论来解释，并且与实验结果也较符合。但是对于可燃混合物的初始温度 T_0 较低或压力低于大气压的一些反应，就无法用热力爆燃理论来解释。

图 2-10 所示为由实验测得的 3.8%（体积分数）正丁烷和空气的混合物的热力爆燃界限，但是在试验过程中，发现即使温度较低（低于 280～400℃）或压力低于大气压的情况下，可燃混合物也会发生爆燃现象，因此，为了补充热力爆燃理论，又提出了着火过程的链爆燃理论。

链爆燃是*可燃混合物在低温低压下，由于分支链反应使反应加速，最终导致可燃混合物爆燃*。实际上，大多数碳氢化合物燃料的燃烧过程都是极复杂的链反应，真正简单的双分子反应并不多。链爆燃理论的实质是由于链反应的中间反应是由简单的分子碰撞所构成的，对于这些基元反应热爆燃理论是可以适用的。但整个反应的真正机理不是简单的分子碰撞反应，而是比较复杂的链反应。图 2-11 给出了氢-氧混合物的典型实验结果。由图可见，曲线呈现 S 形，有着两个或两个以上的爆燃界限，出现了所谓“着火半岛”的现象，这就是由

于燃烧反应中的链分支的结果而引起的。

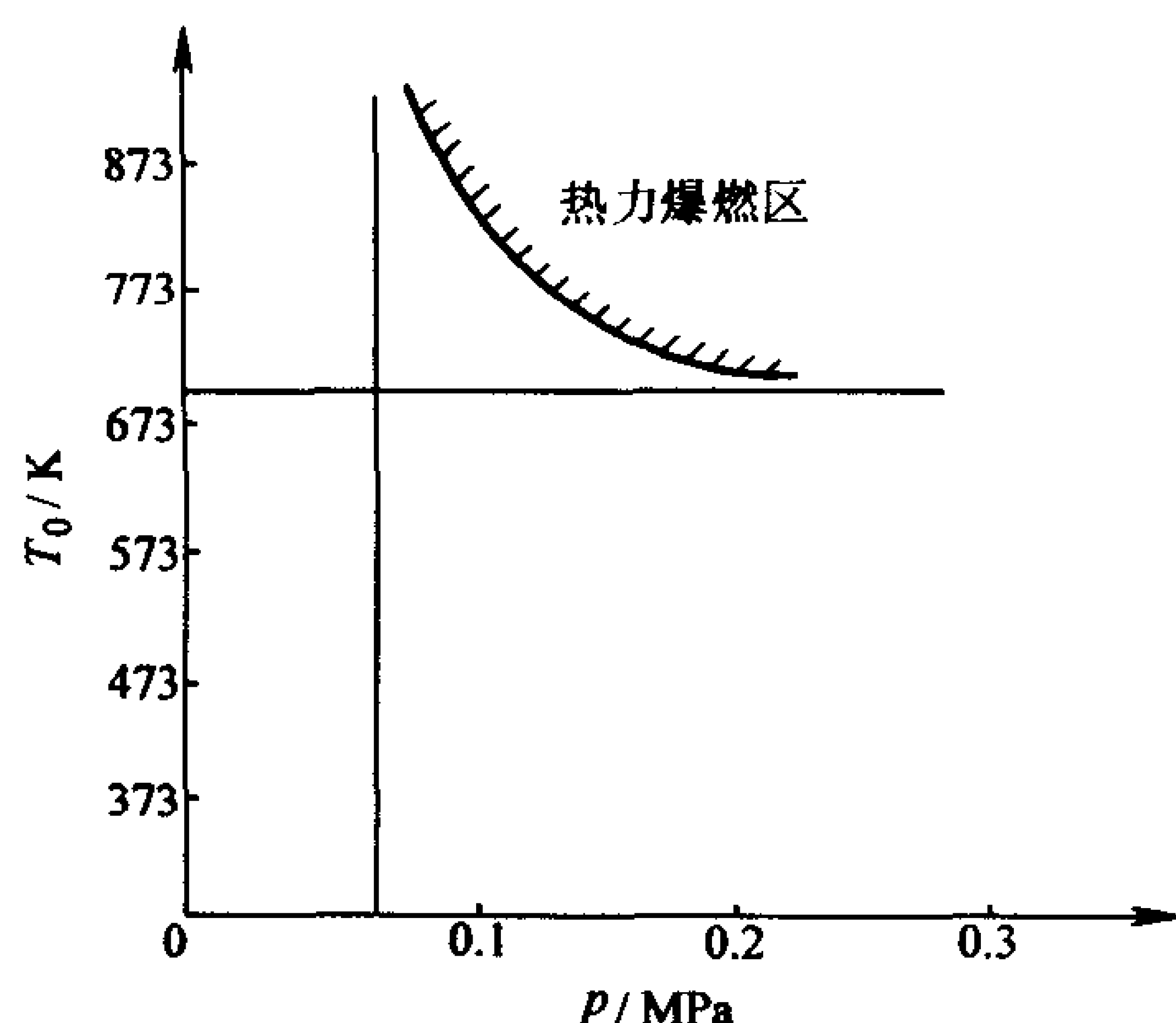


图 2-10 3.8%（体积分数）正丁烷和空气的混合物的热力爆燃临界界限

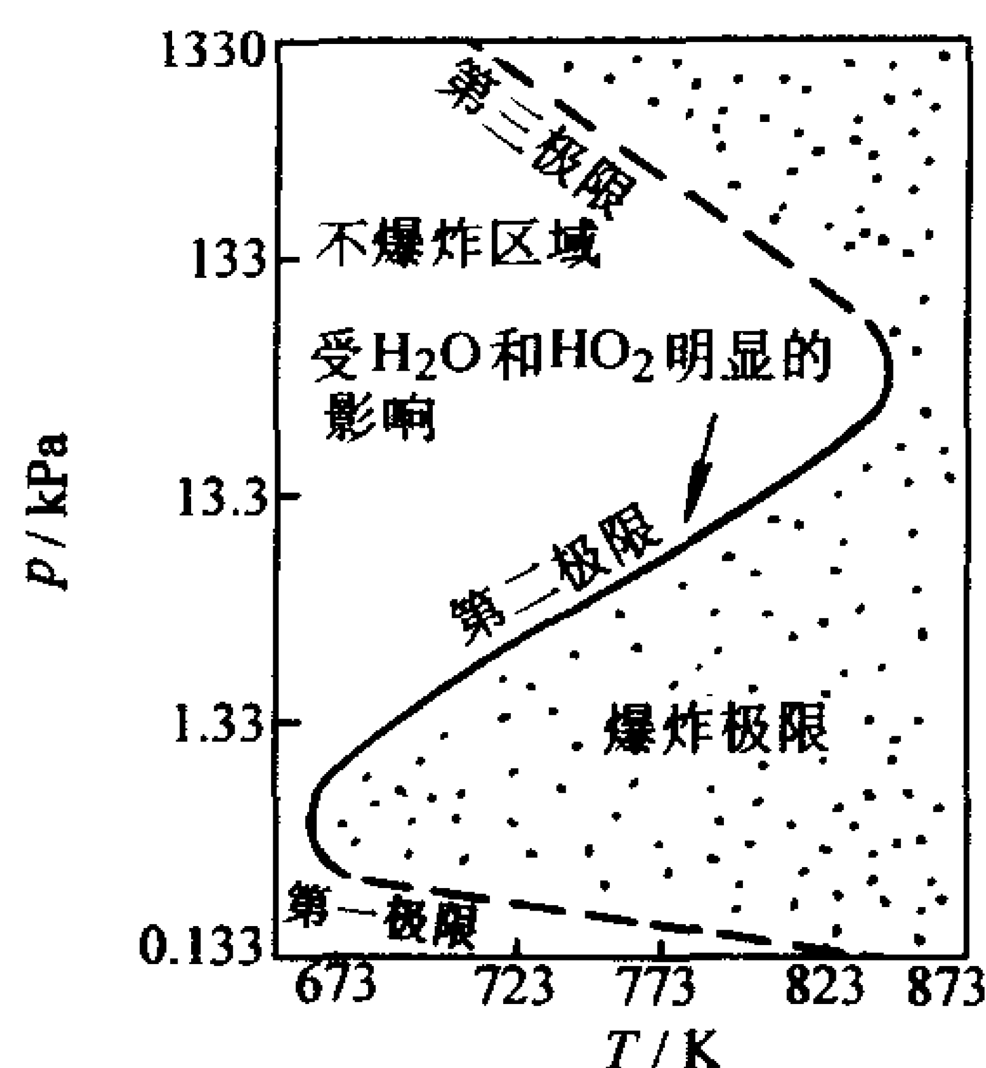


图 2-11 球形容器中按化学计量数配比的氢-氧混合物的爆炸极限

2.2.1 链分支反应的发展条件（链爆燃条件）

由前述可知，简单反应的反应速率随反应物浓度的不断消耗而逐渐减小，但在某些复杂的反应中，反应速率却随着生成物的增加而自行加速，这类反应称为**自动催化反应**，*链反应就属于这种更为广义的自动催化反应*。链反应的速率受到中间某些不稳定产物浓度的影响。例如，氢和氧之间的反应，氢原子就是这种活性催化作用的中间产物——活化中心。在某种外加能量使反应产生活化中心以后，链的传播就不断地进行下去，活化中心的数目因分支而不断增多，反应速率就急剧加快，直到最后形成爆炸。但是，在链反应过程中，不但有导致活化中心形成的反应，也有使活化中心消灭和链中断的反应。所以链反应的速率是否能得以增长以致爆炸，还得取决于这两者之间的关系，即活化中心浓度增大的速率。

在链反应中，**活化中心浓度增大有两种因素**：*一是由于分子热运动的结果而产生*。例如在氢氧爆炸反应中氢分子与别的分子碰撞使氢分子分解成氢原子，显然它的生成速率与链反应本身无关。二是*由于链反应分支的结果*。例如上例中一个氢原子反应生成两个新的氢原子，此时氢原子生成的速率与氢原子本身的浓度成正比。另外，在反应的任何时刻都存在着活化中心被消灭的可能（如与器壁相撞或与其他稳定的分子、原子或基相撞），它的速率也与活化中心本身浓度成正比。

若设 w_1 为因外界能量的作用而生成原始活化中心的速率，即链的形成速度；w_2 为**链分支速率**，它是由系统里最慢的中间反应来决定的；而 w_3 为链的

中断速率，则活化中心形成的速率就可写成如下形式

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\tau}=w_1+w_2-w_3 \tag{2-39}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\tau}=w_1+fn-gn \tag{2-40}$$

式中 c——活化中心的瞬时浓度；

f、g——分别为与温度、活化能以及其他因素有关的分支反应的速率常数和链中断的速率常数。

令 $\phi=f-g$ 为链分支的**实际速率**常数，则式（2-40）可改写为

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\tau}=w_1+\phi c \tag{2-41}$$

这里 $w=\phi c$ 为链分支的实际速率。

在通常温度下，w_1 值很小，它对反应的发展影响不大，所以链的分支和中断的速率就成为影响链发展的主要因素。f 和 g 随着外界条件（压力、温度和容器尺寸）改变而改变，但这些条件对 f 和 g 的影响程度是不相同的。在活化中心消失的反应中活化能很小，所以链的中断速率实际上与温度无关；但链的分支速率却由于其活化能较大，温度对其影响就十分显著，温度越高，分支速率就越大。这样，随着温度的变化，因为 f 和 g 的变化不同，ϕ 的大小亦就不同。

下面分析一下当 ϕ 改变时，活化中心浓度，即整个反应的反应速率的变化。为此，对微分方程式（2-41）在下列初始条件下

$$\tau=0, c=0, \left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\tau}\right)_{\tau=0}=w_1$$

进行求解，得

$$c=\frac{w_1}{\phi}(\mathrm{e}^{\phi\tau}-1) \tag{2-42}$$

如果令 a 为一个活化中心参加反应后而生成的最终产物的分子数，如上述的氢氧反应例子中，a 值为 2（因生成两个分子 H_2O），那么整个分支链反应的速率就可表示为

$$w=afc=\frac{afw_1}{\phi}(\mathrm{e}^{\phi\tau}-1) \tag{2-43}$$

从上两式可看出，分支链反应中的反应速率和活化中心的浓度随时间的变化关系，即使在等温下，也差不多按指数函数关系急剧地增长。相反，若是不分支链反应，则因为 $f=0$，$\phi=-g$，则从式（2-42）可导出活化中心浓度当时间 τ 趋

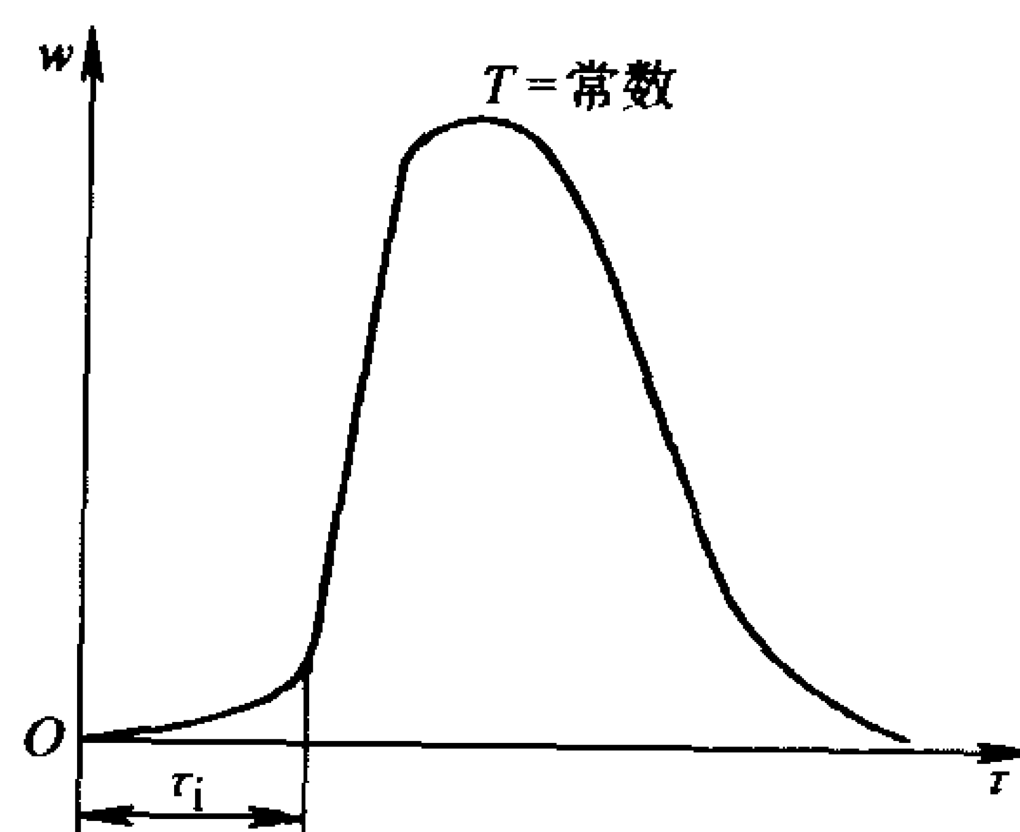


图 2-12 分支链反应速率在等温下随时间的变化规律

于无限长时将接近一极限值$c=w_1/g$，因而反应速率就不能无限增长而维持一定值，所以，不分支链反应是永远不会爆炸的。分支链反应在等温下即使初始反应速率接近零，过了一段时间（感应期）后亦会按指数函数的规律在瞬间急剧地上升形成爆燃（图2-12），而后则由于反应物浓度下降而减慢、以致最后降到接近于零。这情况有些类似于简单热力反应在绝热情况下的热力爆燃。

2.2.2 不同温度时分支链反应速率随时间的变化

在低温时，由于链的分支速率很缓慢，而链的中断速率却很快，即$f<g$，则$\phi<0$。故由式（2-42）、式（2-43）可知，当时间趋于无限长时，活化中心浓度和反应速率都将趋于一个定值，即当$\tau\rightarrow\infty$时，

$$c=\frac{w_1}{|\phi|}=\frac{w_1}{g-f} \tag{2-44}$$

$$w=\frac{afw_1}{|\phi|}=\frac{afw_1}{g-f} \tag{2-45}$$

也就是说，最终将得到一个稳态反应。

随着温度的增高，链的分支速率不断增加而中断速率却几乎没有改变，$\phi=f-g$值就逐渐增大，且成为正值，并随着温度升高越来越大。这时，由式（2-42）、式（2-43）可看出，活化中心浓度和反应速率都随着时间增长而急剧地增长。当时间趋于无限长时，两者都趋向于无限大，故反应就会由于活化中心不断积累而自行加速产生所谓**链自燃**现象。显然，这时的反应属非稳定态。因为w_1值很小，故感应期内反应很缓慢，甚至观察不出。而后由于活化中心迅速增加导致速率猛烈地增长形成爆燃，如图2-15所示。当然在活化中心不断积累，反应自行加速的同时还伴随着自行加热。

当温度增加到某一数值时，恰好有链的分支速率等于其中断速率，即$f=g$或$\varphi=0$，则此时活化中心浓度和反应速率均以直线规律随时间增长，即

$$c=w_1\tau \tag{2-46}$$

$$w=afw_1\tau \tag{2-47}$$

直至反应物全部耗尽为止。在这种情况下，反应是不会引起自燃的[⊖]。若稍微提高一些温度，即$\phi=f-g>0$，则反应就会因活化中心的不断积累而致产生爆燃；但若温度稍低一些，即$\phi=f-g<0$，则反应速率趋于一极限值而达到一稳态反应。所以$f=g$这一情况正好代表由稳态向自行加速的非稳态过渡的临界条件。常把$f=g$（即$\phi=0$）称为**链着火条件**，而相当于$f=g$的混合气温度则称为**链自燃温度**。此时（$\phi=0$）的临界压力和温度就是**链自燃的爆燃界限**。对于

⊖ 这一结论仅在$T=$常数时正确的。当温度增加时，当温度增加时，反应特性依f的改变而改变。

氢氧混合气来说，链自燃温度 $t_i=550℃$。链自燃温度与热自燃温度一样都不是表明可燃混合气特性的物性常数。

图 2-13 为上述三种情况下的分支链反应速率随时间的变化规律。

链自燃（或称链着火）现象在实验中可以观察到，例如在低压、等温下氢与氧可以无需反应放热而可由链反应的自行加速产生自燃，这就是所谓的“冷焰”现象。

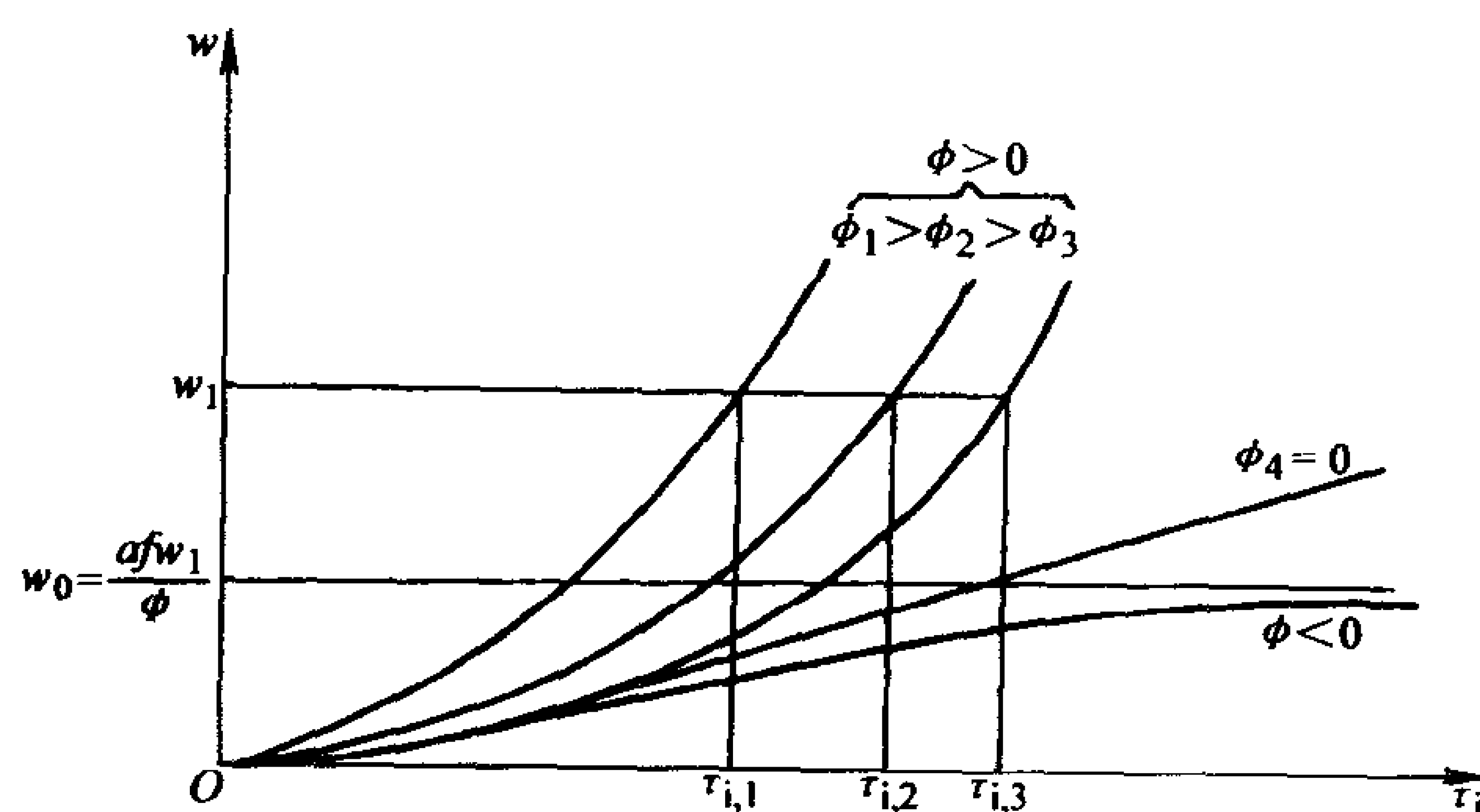


图 2-13 不同 ϕ 值下分支链反应的发展

2.2.3 感应期的确定

链自燃感应期的确定在实践中具有很大的实用意义，尤其对于可燃混合气在燃烧室中有限定时间的情况下燃烧更为重要。

根据链反应的性质，在反应开始时速度很低（见图 2-12），过了一段时间后，速率才开始上升到可被察觉出的程度。所谓**感应期**就是指**反应速率由几乎为零增大到可以察觉到的一定数值** w_{τ_i} **时所需的时间**。按此定义，感应期就可由式（2-43）求得，当 $w=w_{\tau_i}$ 时

$$w_{\tau_i}=\frac{afw_1}{\phi}(e^{\phi\tau_i}-1) \tag{2-48}$$

因在感应期内 ϕ 较大，故 $e^{\phi\tau_i}\gg1$，同时可认为 $\phi\approx f$，则上式就可写成

$$w_{\tau_i}\approx aw_1e^{\phi\tau_i} \tag{2-49}$$

或

$$\tau_i\approx\frac{1}{\phi}\ln\frac{w_{\tau_i}}{w_1a} \tag{2-50}$$

事实上对一定的反应，在一定组成、温度和压力下，$\ln\frac{w_{\tau_i}}{w_1a}$ 几乎为定值，它受外界的影响变化很小，所以

$$\tau_i = \frac{C}{\phi} \tag{2-51}$$

或

$$\phi\tau_i = C \tag{2-52}$$

式中，　C——表示常数。

这一结论已为实验所证实，如对一般可燃混合气着火而言，就有

$$\tau_i p^a e^{-E_a/RT} = C$$

式中　a———幂指数；

$p^a e^{-E_a/RT}$——相当于式（2-52）中的 ϕ。

在图 2-13 中也反映出式（2-52）所示的规律。

最后需指出，在链自燃感应期内温度可以不变化，仅由于链的分支而导致反应自行加速，但爆燃以后，也会因反应中急剧的放热来不及向外散失而使温度升高。这就不同于热力自燃中那样，在感应期内必须由温度的升高才可能发生爆燃。

2.2.4　着火半岛现象

前文已述，对于如 H_2-O_2 混合气之类的可燃混合气在低压情况下可出现两个甚至三个的爆炸界限（着火界限），形成一般文献中所提及的著名的“**着火半岛现象**”（见图 2-11）。着火半岛的存在可以看作为链反应产生的证明。

实验表明：容器的大小、材料及其表面的情况或者向混合气中加入不可燃气体等等都会影响到着火半岛的低界限的位置，可以使其向下移动，而这一因素对高界限就无显著影响。

高低界限之所以会存在，可用链自燃理论来说明。链自燃界限相当于链分支的速率开始超过链中断速率的状态。这时活化中心的数目和反应速率都在迅速地增长。前文已介绍过，链的中断可以发生在气体内部，即两活化中心相撞而失去能量再结合成稳定的分子；或者可以发生在活化中心与器壁相撞时而使链中断。

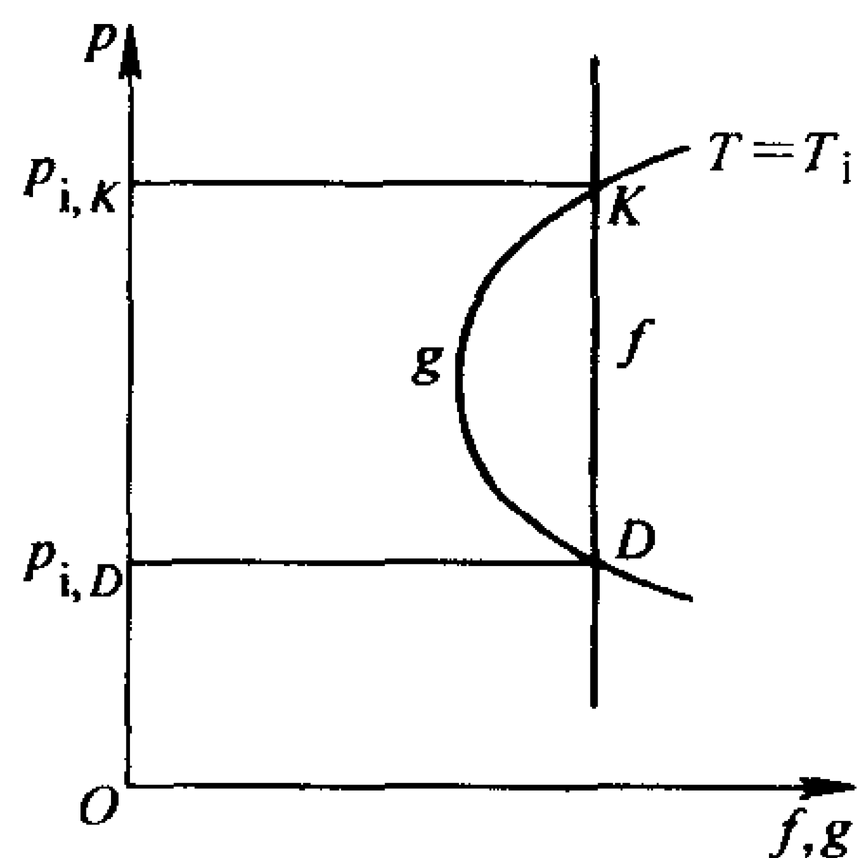


图 2-14　一定温度下 f 与 g 压力的关系

实验表明，对于一定的混合气，在一定的温度下，链的分支速率常数（f）几乎与压力无关（见图 2-14），可认为是定值，而链的中断速率常数（g）却与压力有关。

（1）着火低界限　在压力很低时，由于气体很稀薄，分子向四周的扩散速率很高，而且是压力越低，扩散越快。若此时容器的体积较小，则活化中心向器壁的扩散就变得十分容易，

因而就大大增加了与壁面碰撞失去活化的机会，这样就提高了链中断的速率，而且压力越低，中断速率越大。故当压力降低到某一数值时，就有可能使中断速率大于分支速率，那时就出现了链自燃的低界限。若向混合气中掺入不可燃气体，由于它能阻止活化中心向四壁扩散，从而制止了中断速率的下降，这样也可使其着火低界限下移，换句话说，就使其更容易着火。从图 2-11 中还可看出，若提高混合气的温度，可使其临界着火压力更低，亦即该两者互成反比。谢苗诺夫把这一关系归纳成

$$p_i = A e^{B/T_i} \tag{2-53}$$

式中　A、B——常数，它们的数值与活化中心、反应的物质和不可燃添加剂的性质以及器壁形状、尺寸等有关。

p_i——着火压力；

T_i——着火温度。

实际上，式（2-53）就是**着火低界限**的表达式。

（2）着火高界限　若提高容器内混合气的压力，则由于分子浓度的增大，减少了活化中心与器壁的碰撞机会，则此时链的中断就主要发生在气相内部活化中心的相撞中。因此，随着压力的提高，这种机会越来越多，链的中断速率亦越来越大（见图 2-14），因而当压力增大到某一数值时，又会遇到分支速率与中断速率相等的临界情况，这时就出现链自燃的**着火高界限**。谢苗诺夫把该界限表达为

$$p_i = A' e^{-B'/T_i} \tag{2-54}$$

式中　A′、B′——常数。

实验计算表明，式（2-53）和式（2-54）不仅能用来计算分析氢氧混合气的“着火半岛”现象，而且也能用来计算分析 $CO + O_2$ 的混合气的“着火半岛”。

（3）第三爆炸界限　越过着火高界限后，若再继续提高压力，就会出现**第三个爆燃界限**，高于该界限后会再一次引起爆燃。第三界限的存在完全可用热力着火理论来解释，因随着压力的增高，反应放热的现象越来越显著，由于反应放热使热量积累而引起反应自动加速的作用越来越重要。当达到第三爆燃界限时，由于反应放热大于散热而引起的升温和加速已居支配地位，此时的爆燃就纯粹是一种热力爆燃，完全遵循热自燃理论的规律。所以，实质上，“着火半岛”中的第三界限就是前面介绍的热自燃界限。

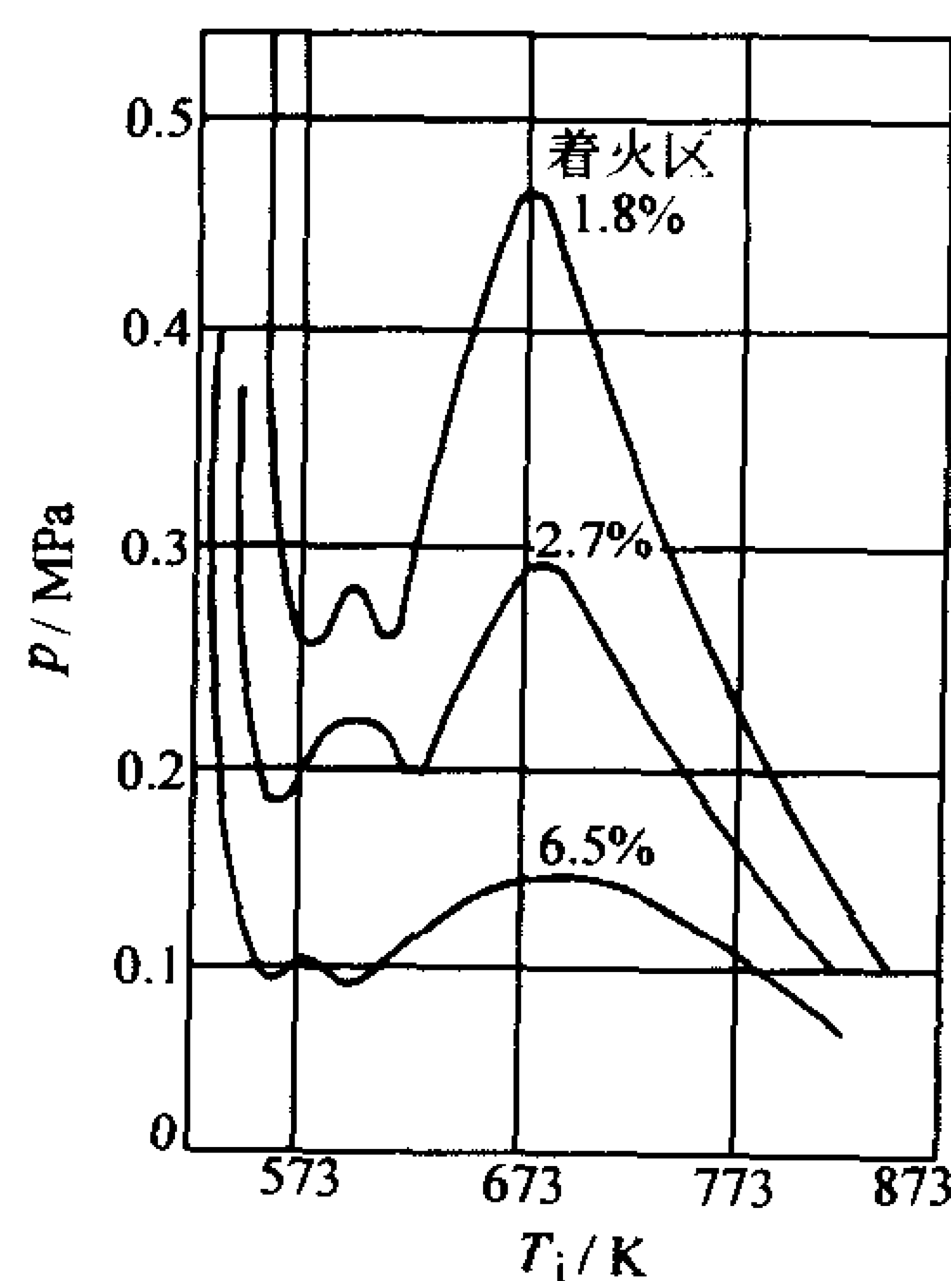


图 2-15　己烷在空气中着火时的着火界限

通过对碳氢化合物和氧（空气）的着火测定实验，发现它们在着火临界压力-温度图上有好几个界限（见图 2-15）。这种多界限的现象说明了着火现象的复杂性，其中可能同时有链自燃和热自燃，因此在着火理论研究方面又出现了一种所谓“链热力爆燃理论”。该理论认为燃烧的着火过程中既有由于热量积累产生升温而使反应加速的现象，也有在温度变化很小的每一瞬间由于链分支而使反应加速的现象。它进一步统一和完善了前述的两种理论，不过，这方面的研究工作还处在进一步深入的阶段。

现在，热力爆燃理论与链爆燃理论都是近代燃烧理论的基础。

2.3 热力着火的自燃范围和感应周期

2.3.1 热力着火的自燃范围

无论是均相气体燃料还是固体燃料，当周围介质温度 T_0 达到一定值后，即出现热力着火，其临界自燃条件如式（2-8）和式（2-9）所示，此时周围介质的温度即为自燃温度。但试验亦表明，在一定的炉内压力下，可燃混合物的浓度变化时，其自燃温度也不相同，例如设可燃混合物中氧化剂 A 与燃料 B 是二级反应，其分压力各为

$$p_A = c_A RT \quad p_B = p_0 - p_A = c_B RT \tag{2-55}$$

式中　p_0——炉内压力。

把它代入式（2-33），有

$$qk_0 e^{-\frac{E_a}{RT_0\left(1+\frac{RT_0}{E_a}\right)}} \frac{1}{(RT_0)^2} p_A(p_0 - p_A) = \frac{\alpha S}{V} \frac{RT_0^2}{E_a} \tag{2-56}$$

可见，每对应一个 p_A 值，即一个可燃物的浓度，就有一个相应的自燃温度 T_0。当 p_A 或 $p_B = p_0 - p_A$ 减小时，T_0 均将增大。也就是说在一定的压力 p_0 下，对应于每一温度 T_0 只有在一定燃料浓度范围之内才能发生自燃，即存在着低燃料浓度和高燃料浓度自燃极限。

通过式（2-56）可以作出 $T_0 = -p_A$ 图来，如图 2-16 所示，该曲线把 $T_0 - p_A$ 图划分成两个区域：自燃区与非自燃区。对于一定组成的可燃混合气，在一定的压力和散热条件 $-\left(\frac{\alpha S}{V}\right)$ 下，只有当外界温度达到曲线上相应点 1 的温度 $T_{0,1}$ 值时才能发生自燃，否则不可能自燃，而只能长期处于低温氧化状态。同理，对于一定的温度，若其压力未能达到临界值的话，亦不可能发生自燃。所以，对于简单热力反应来说，欲在压力很低时达到着火要求，就必须要有很高

的温度，反之亦然。这些分析与结论都已为实验结果所证实。

在图 2-16 中还绘出了在不同的散热程度 $-\frac{\alpha S}{V}$ 时的自燃临界曲线。随着 $-\frac{\alpha S}{V}$ 值增大，曲线向右上方移动，自燃区就越来越小。

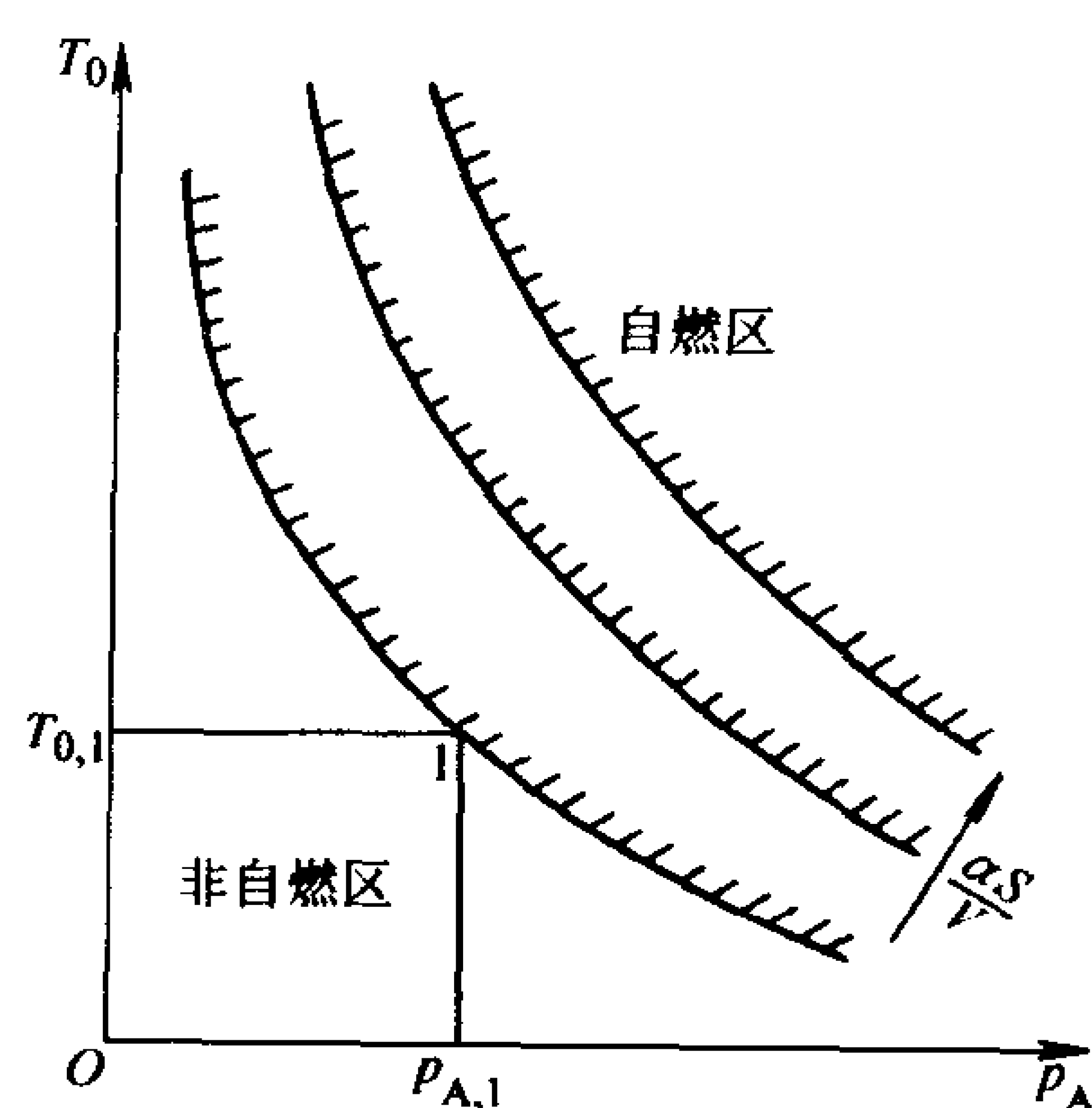


图 2-16　临界着火条件中温度与压力的关系

如果对式 (2-56) 取对数并整理，则可得出与实验公式相似的谢苗诺夫方程式如下

$$\ln\left(\frac{p_A}{T_0^2}\right)=\frac{E_a}{2RT_0}+\ln\left(\frac{\alpha SR^3}{qVk_0x_A^2E_a}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2-57}$$

式中　x_A——物质 A 的摩尔分数。

若把式 (2-57) 所示的函数关系画在 $\ln\left(\frac{p_A}{T_0^2}\right)$-$\frac{1}{T_0}$坐标图上，则所得出的曲线显然是条直线，如图 2-17 所示。这一图线已为许多双分子反应所证实。由于该直线的斜率为$E_a/2R$，因此，它提供了一个测定简单的热力反应活化能的简便方法。

在式 (2-57) 中，如果取 p_A = 常数，则可得到临界温度 T_0 与混合气组成的关系曲线，如图 2-18 所示。若取 T_0 = 常数，则可得到另一条临界着火压力 p_A 与混合气组成的关系曲线，如图 2-19 所示，这些曲线统称为**着火界限**（或自燃界限和范围）。

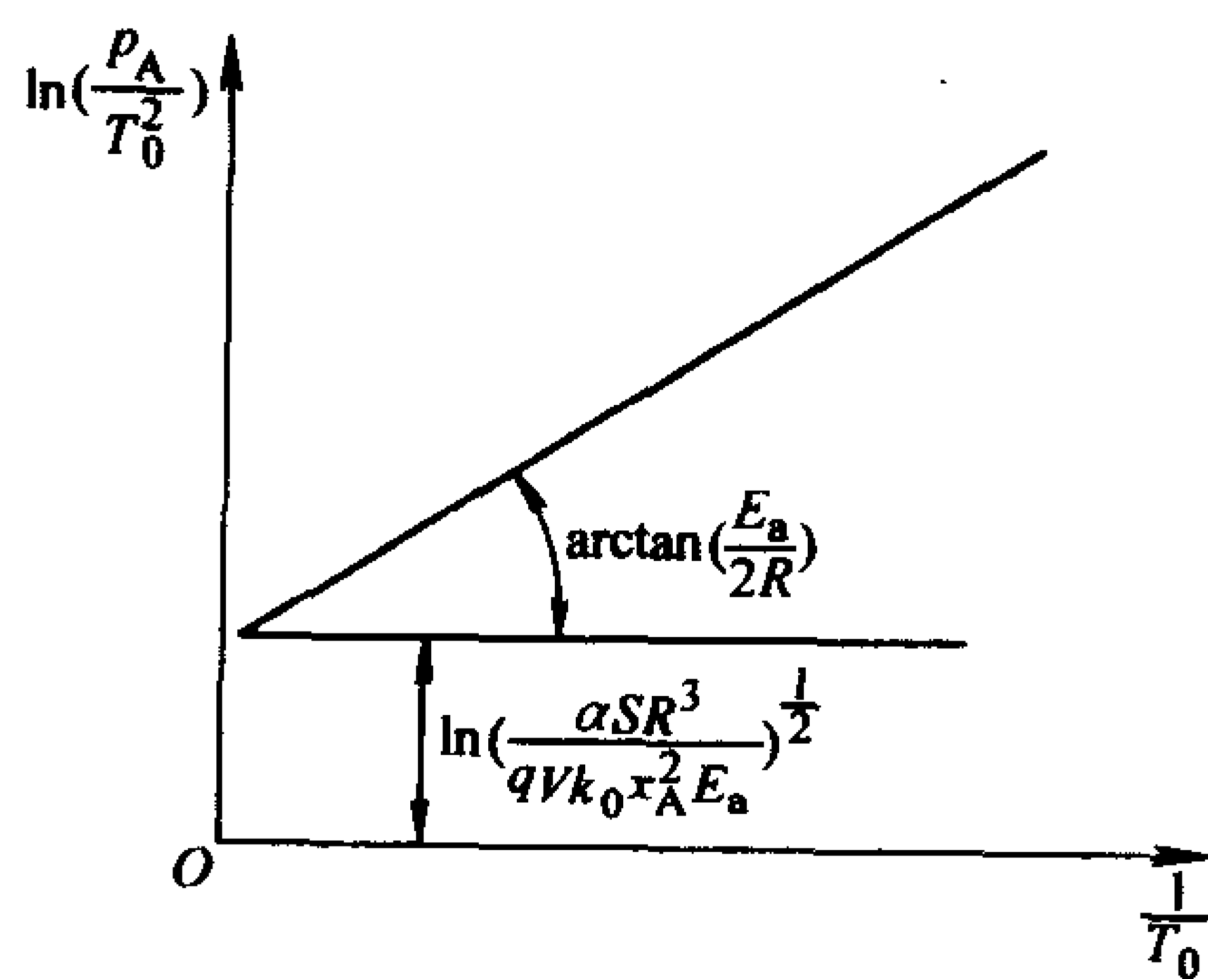


图 2-17　临界着火压力与温度的关系

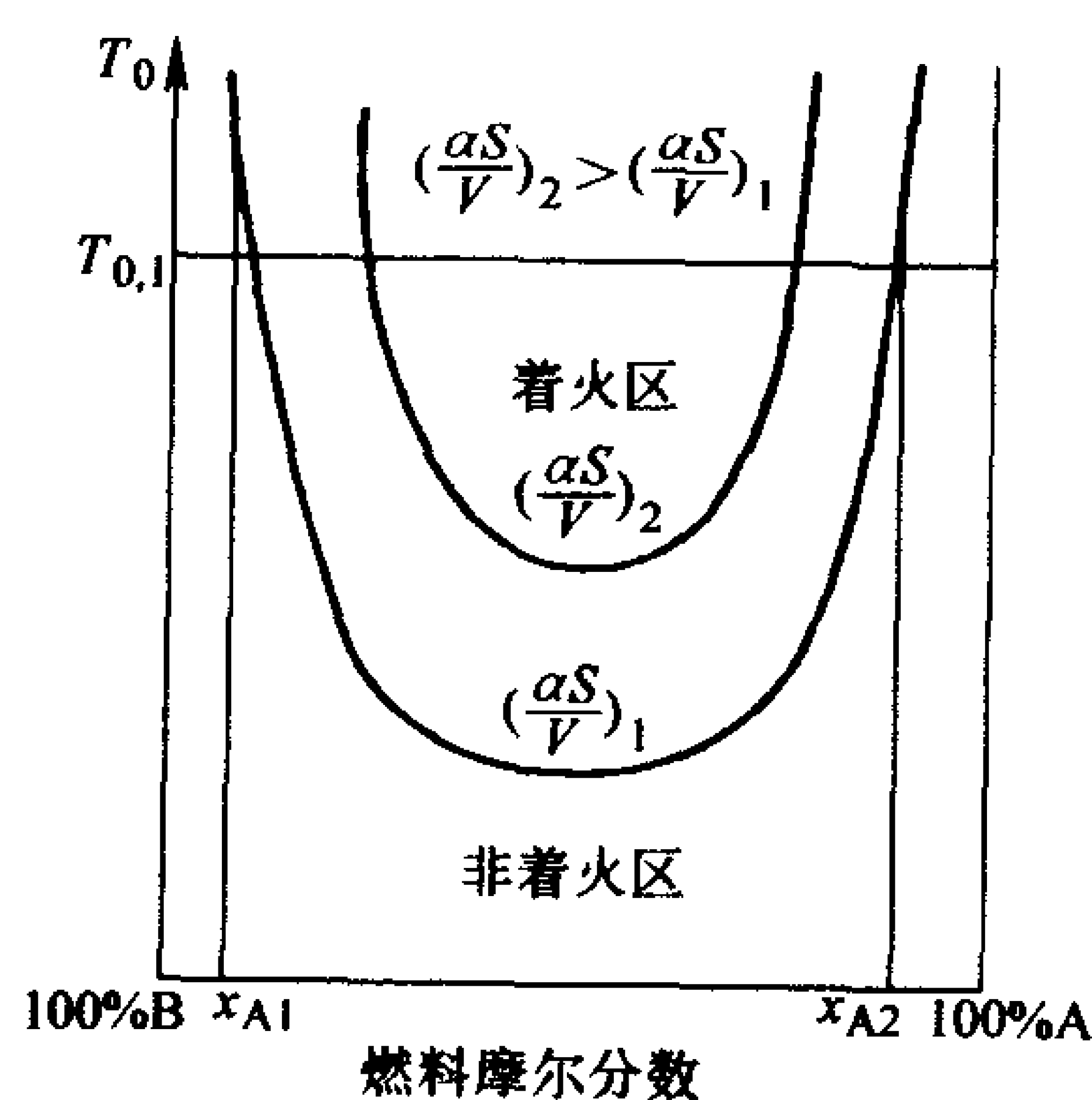


图 2-18　着火界限（一）

一般地说，这些图线都呈 U 形，U 形里为着火区，U 形外为非着火区。

从这些图线的分析中可得出一个很有实际意义的结论，即从着火来说，在一定的温度（或压力）下，并非所有混合气组成都能引起着火，而存在着一个着火界限。**着火上限**统指含燃料量较多的混合气组成，即一般统称为富油限（或富燃料限）；而**着火下限**则指含燃料量较少的混合气组成，即所谓贫油限（或富空气限）。凡可燃混合气中燃料含量高于给定温度（或压力）下的着火上限或低于着火下限的话，都不可能引起自燃，只能处于不同程度的缓慢氧化状态。

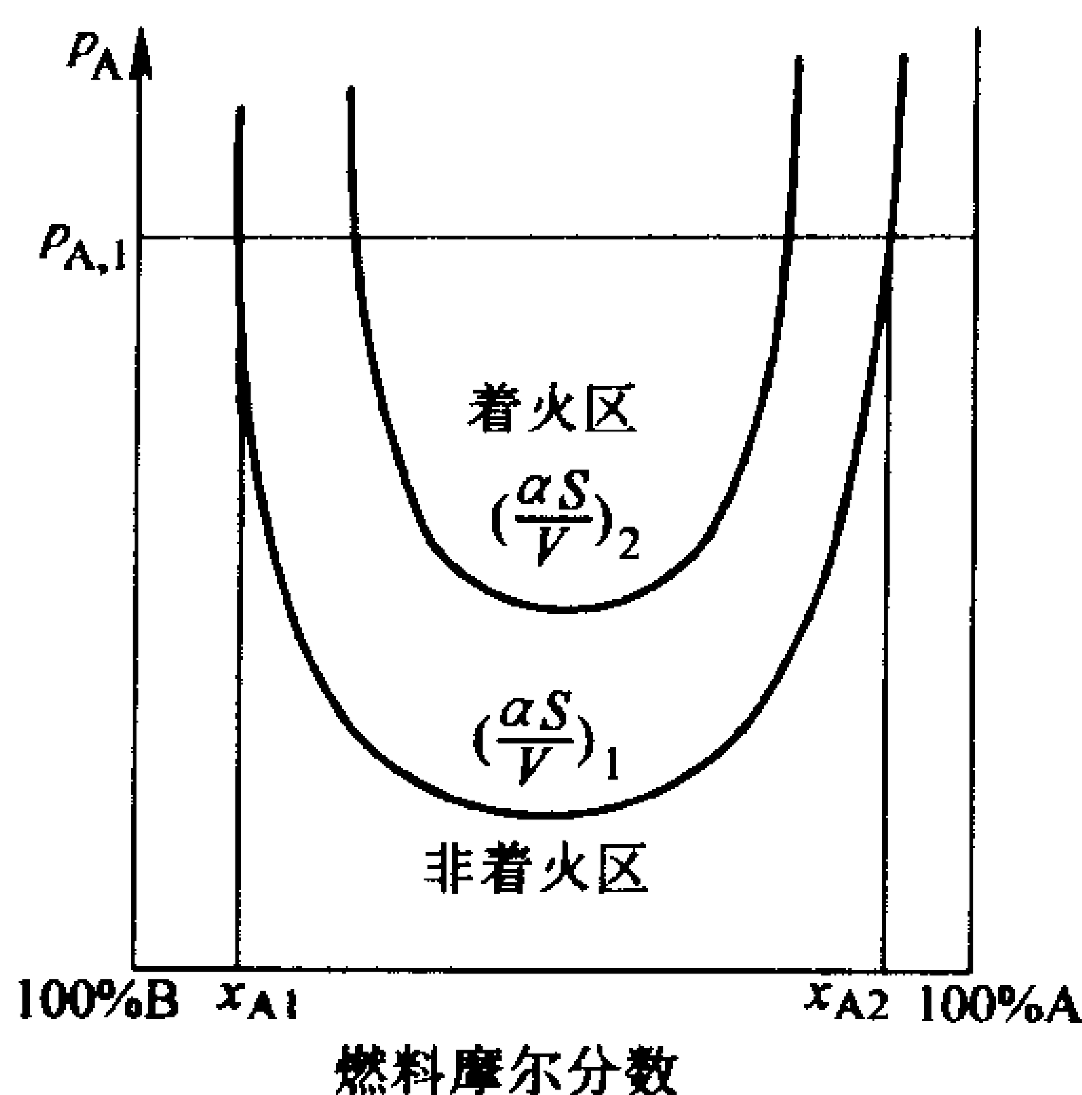


图 2-19　着火界限（二）

随着温度（或压力）的降低，着火的上下界限逐渐彼此靠近，即着火范围变窄。因此当温度（或压力）降低到某一数值以后，着火界限就会消失，此时，对混合气的任何组成来说都不可能引起着火。所以对于每一种可燃混合气，在给定的散热条件 $-\left(\frac{\alpha S}{V}\right)$ 下就存在着这样一个极限的温度（或压力），低于这一极限温度（或压力）的话，混合气的任何组成都无法着火。这一**最小的极限着火压力**（或温度）对低压燃烧，特别是对喷气发动机的高空燃烧具有特别重要的意义。

从图 2-18 和图 2-19 的图线上还可看出一点，即当温度或压力高于某一数值后，着火界限实际上已没有多大的变化，此时混合气的组成对着火的影响就不大了。

此外，着火界限还随着散热程度 $-\left(\frac{\alpha S}{V}\right)$ 的增大而缩小，如图 2-18 和图 2-19 所示。

综上所述，为了使可燃混合物易于迅速着火，不论是提高温度或压力（或两种都提高）都是有效的。

由式（2-57）深入分析知，在着火条件下，容器（燃烧室）的直径与可燃混合气的压力成反比，即

$$d = 2r \propto (p_A)^{-1} \tag{2-58}$$

因此，在低压下燃烧就不宜采用小直径燃烧室。例如在航空发动机上，由于小直径燃烧室的表面积与其体积之比很大，单位热损失较大，但随着压力的降低，散热损失却没有很大的变化，然而放热速度却明显地减小，这样就造成了可燃混合气的温度下降和反应速率减慢，而影响了着火。

在表 2-1 中列出了几种可燃气体的着火范围，而着火温度是在特定的散热条件下得出的，仅有参考意义，因为它不是一个恒定值。

表 2-1　几种可燃气体的着火范围

名称	着火温度/℃	可燃物着火的摩尔分数范围	
		低限(%)	高限(%)
氢(H_2)	571	4.0	74.2
一氧化碳(CO)	609	12.4	73.8
甲烷(CH_4)	632	4.6	14.6
乙烷(C_2H_6)	472	2.9	14
丙烯(C_3H_6)	504	2.08	10.6
乙炔(C_2H_2)	305	2.5	80
硫化氢(H_2S)	290	4.3	45.5
氨(NH_3)	651	15.5	26.6
高炉煤气	700～800	46	68
焦炉煤气	650～750	60	30.0
发生炉煤气	700～800	20.7	73.7
生活用煤气	560～750	5.3	31.0
天然气	530	4.5	13.5

2.3.2　各种参数对着火温度的影响

2.3.2.1　体积的影响

体积的影响可以从图 2-20 上看出。图中的实线是热力爆燃的临界情况，从前面的分析熟知，虚线对应于较小的体积，可以看到壁面温度为 T_{w2}时，不会发生着火。由此可见，减少容器的体积会使一个能着火的系统变得不能着火。容器尺寸对自燃过程的影响的物理原因在于当容器尺寸变小时，热量损失相对是增加的，而热量生成是减少的。另外，容器中的压力也会影响自燃过程，压力越高，密度就越大，或体积越小。海纳（Hainer）对化合物，如硝铵的临界尺寸随容器温度的变化进行了研究，一般而言，容器的温度增高时，化合物的质量就必须减少以防止意外事故。

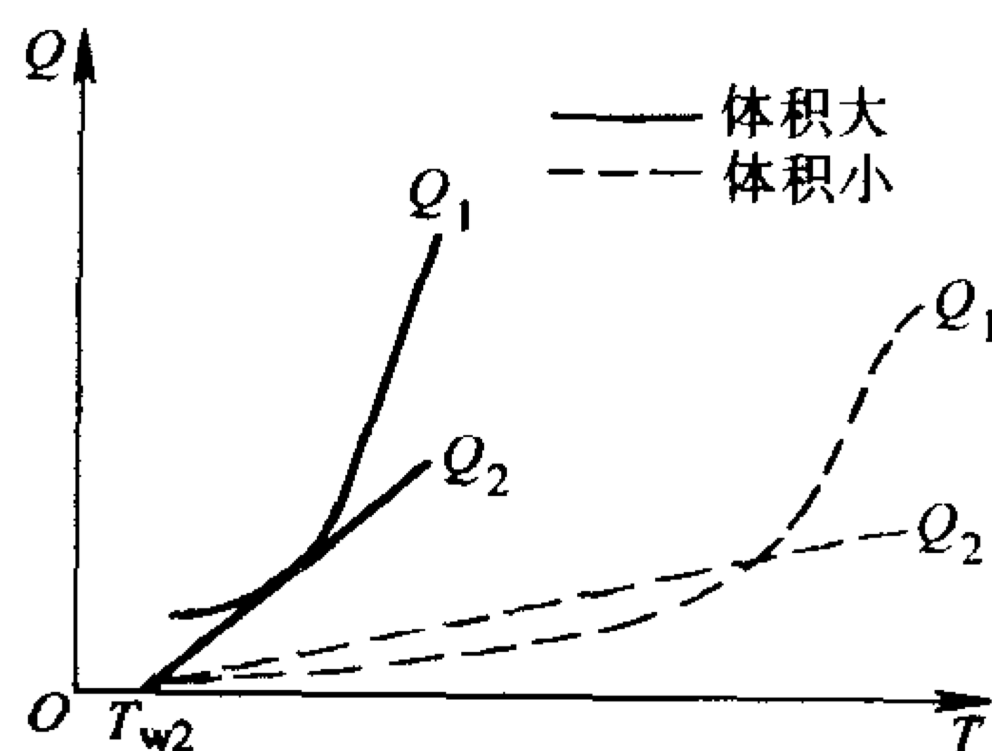


图 2-20　体积对自加热着火过程的影响

在研究无限大系统中的自燃过程时，不必采用很大的容器。控制壁面温度使其总是等于容器中的气体温度，就可以模拟无限大的系统。

2.3.2.2　反应物的成分的影响

反应物的成分对着火温度也有影响，因为 Q_1 是反应速率的函数，而反应速

率取决于化学组成，图 2-21 所示是着火温度 T_i 与燃料/氧化剂比（物质的量比）之间的典型关系。最小的 T_i 并不对应着化学计量数配比的混合成分。这点应特别注意。

2.3.2.3 时间的影响

着火温度还是时间的函数，由阿累尼乌斯定律可知

$$\text{时间} \propto \frac{1}{w} \propto \exp(E_a/RT_i) \tag{2-59}$$

着火温度 T_i 随时间的变化如图 2-22 所示。着火温度 T_i 随时间减少的事实说明，要在一定的温度水平 T_i 下出现着火，必须有充分的时间使得突变出现。在流动系统中，发生着火需要一个感应时间，它对应于给定的气体混合物在特定的流动条件下的最小流动停留时间。

概括而言，着火温度与这些因素有关：装置的尺寸、形状和材料，混合物的初始温度，反应物的成分，当然还有混合物中起控制作用的反应物化学反应的活化能、时间、压力、流体元的速度、流动中湍流的尺寸和强度等等。着火温度只对一个完整的有严格定义的系统才有确定的值，在对实验数据进行应用外推时更要注意其获得的系统条件。

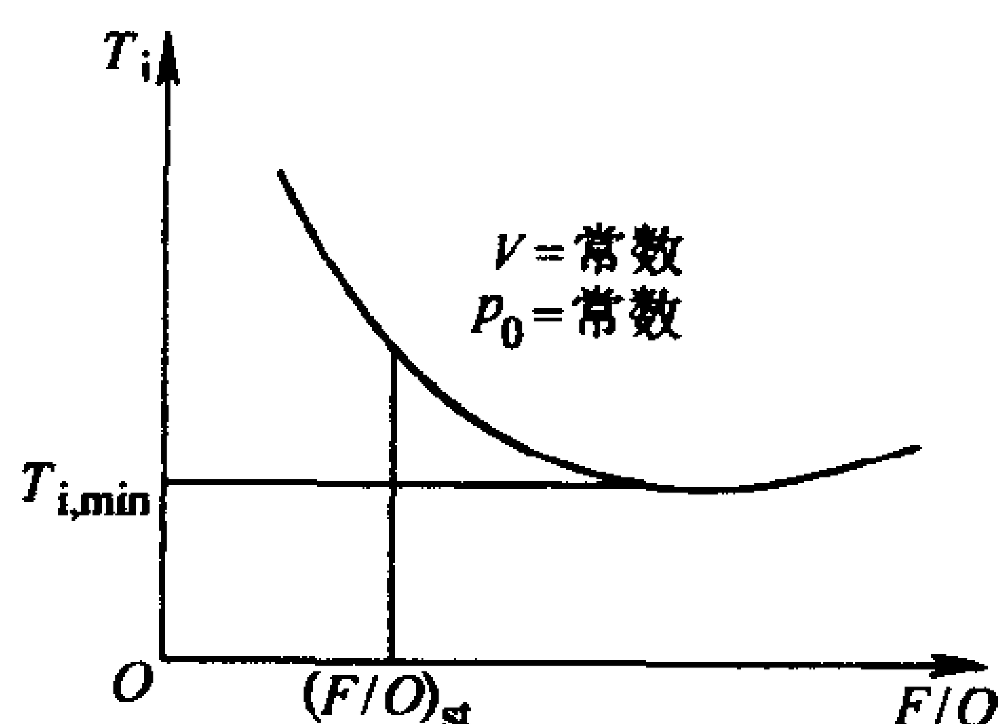


图 2-21 燃料/氧化剂比（物质的量比）对着火温度的影响

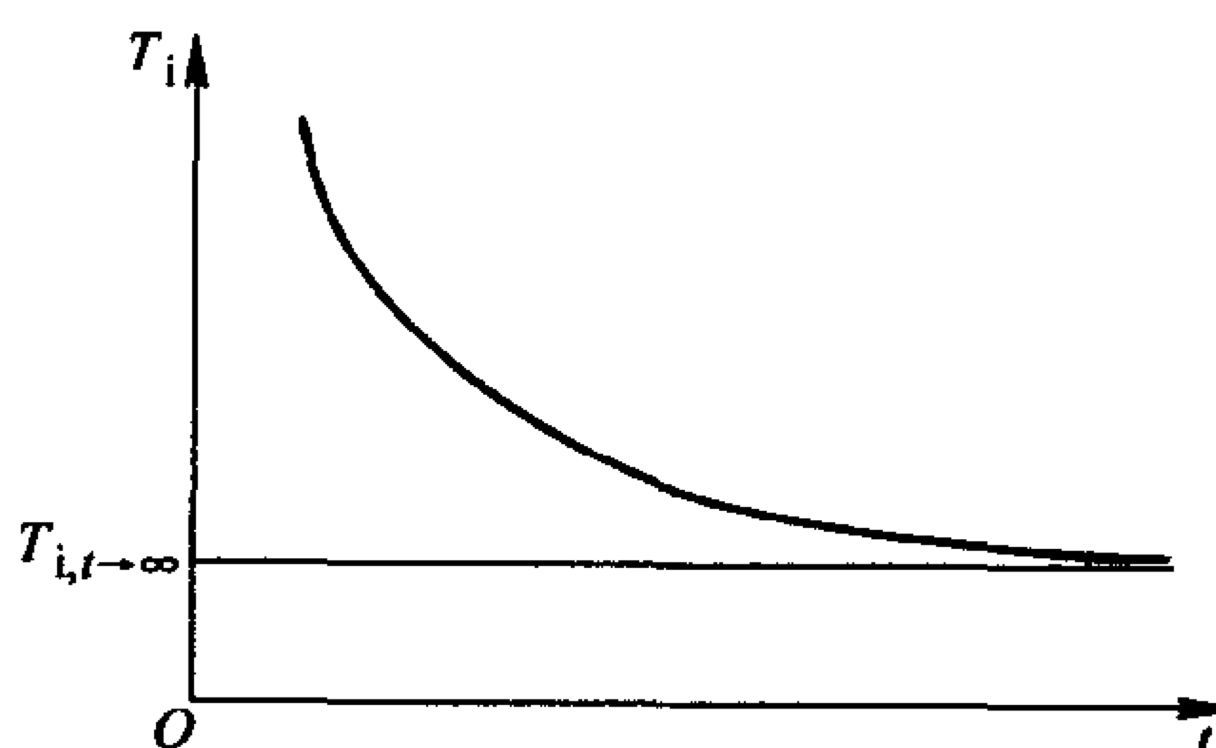


图 2-22 流动停留时间对着火温度的影响

2.4 强迫着火的基本概念

2.4.1 实现强迫着火的条件

在讨论热力着火时，当可燃混合物自身放热曲线和向外界散热曲线相切时，热力着火现象就出现。但燃烧技术中，为了加速和稳定着火，往往由外界对局部的可燃混合物进行加热，并使之着火，之后火焰传播到整个可燃混合物中，这种使燃料着火的方法称为强迫着火。

通常，实现强迫着火的方法有：组织良好的炉内空气动力结构，使高温烟气向火炬根部回流，来加热由喷嘴喷出的燃料；采用炉拱、卫燃带或其他炽热物体，保证炉内高温水平，向火炬根部辐射热量；采用附加的重油或其他的点火火炬，或应用电火花点火。可见，强迫着火和热力着火在本质上并没有差别，只不过前者要求在可燃物某部分体积中首先进行高速的化学反应，高速化学反应的原因也是由于可燃物被加热至一定温度后，燃料放热量大于其向周围散热量而产生的自动加速效应。之后，和热力着火有所不同，由于局部着火源的火焰开始向其他可燃物扩散。因此，**强迫着火不但与点火源的特性有关，而且与火焰传播的特性有关。**

下面讨论可燃物是如何强迫着火的：设有一炽热的点火物体（可以理解成炽热的燃烧稳定器，或高温回流烟气团等），放在充满可燃物的容器中，那么在这炽热体附近的可燃物受到加热，当炽热体温度为 T_1 时，如果其周围是惰性气体，则按照传热规律在气体中温度按曲线 A_1 变化（图 2-23a）。如果在炽热体周围充满了可燃物，那么在曲线 A_1 基础上应加上可燃物化学反应的热效应，使温度提高至 A_2 曲线。由 A_2 温度分布曲线可知，越远离炽热物体（横坐标 x 越大），温度越低，因此可燃物只能处于低温氧化状态而不着火。当把炽热物体温度提高至 T_2 时（图 2-23b），惰性气体的温度分布变成 A_3 曲线，对于可燃物来说，由于在 T_2 温度下，炽热体附近的可燃物进行较剧烈的化学反应，所放出的热量向周围扩散，使可燃物本来像图 2-23a 中曲线 A_2 一样下降的趋势得以制止，使温度水平提高到和 A_4 曲线一样。再稍微提高炽热温度至 T_3，则周围可燃物的放热大于其散热量，着火过程不可避免地出现，在离开炽热体后，可燃物因着火使温度不断提高，如图 2-23c 中曲线 A_6 所示。温度 T_2 一般称为**临界点燃温度**。由此可见，要实现强迫着火的临界条件为：**在炽热体附近可燃物的温度梯度等于零**，即

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}n}\right)_c = 0 \tag{2-60}$$

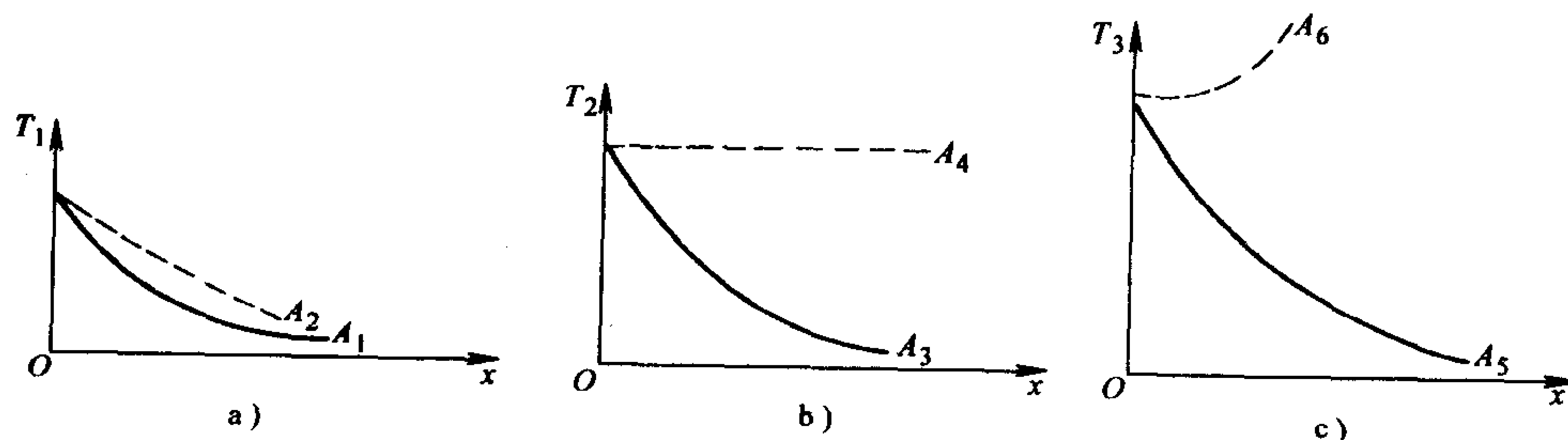


图 2-23　燃料强迫着火过程

式中 n——垂直于炽热体的法线方向。

当着火以后，出现$\left(\frac{dT}{dn}\right)_c>0$情况。

但试验往往发现，临界的点燃温度 T_2 通常比热力着火理论所求出的临界着火温度 T_i 高几百度，即如果把炽热体温度提高至 T_i 仍点燃不起来，此时在炽热体附近的可燃物会着火，但这局部火焰不能传播到整个可燃物内，原因如下：第一，没有满足条件式（2-61），此时虽然 $T_1 \geq T_i$，但远离炽热体后温度即迅速下降（图 2-23a）；第二，由于反应作用，使壁面附近的可燃物浓度降低到很小的数值，以致火焰不能再往外传播。可见要实现强迫着火，**其临界点燃温度必须比燃料热力着火温度高**。点燃温度和热力着火温度 T_i 一样并不是一个物理常数。例如，点火源或高温烟气回流量过小，传给可燃物的热量较小，因此要求较高的点燃温度才能着火，反之，如果高温烟气的温度不变，当喷燃器设计不佳，使得烟气回流卷吸量过小时，燃料不可能被点着。作为例子可以引用一球形炽热物体的强迫着火试验数据加以说明：炽热的球体以 4m/s 的速度抛入有可燃物的容器中，测量出不同球体尺寸和临界点燃温度的关系，典型的变化曲线如图 2-24 所示。当球体尺寸增大时，为保证可燃混合物着火所需的球体温度（点燃温度）可显著降低，可以推论，在燃烧室中，由于燃烧产物（高温烟气）的温度变化不大，故对于难燃的燃料，要求回流卷吸量越大，才能保证稳定着火。

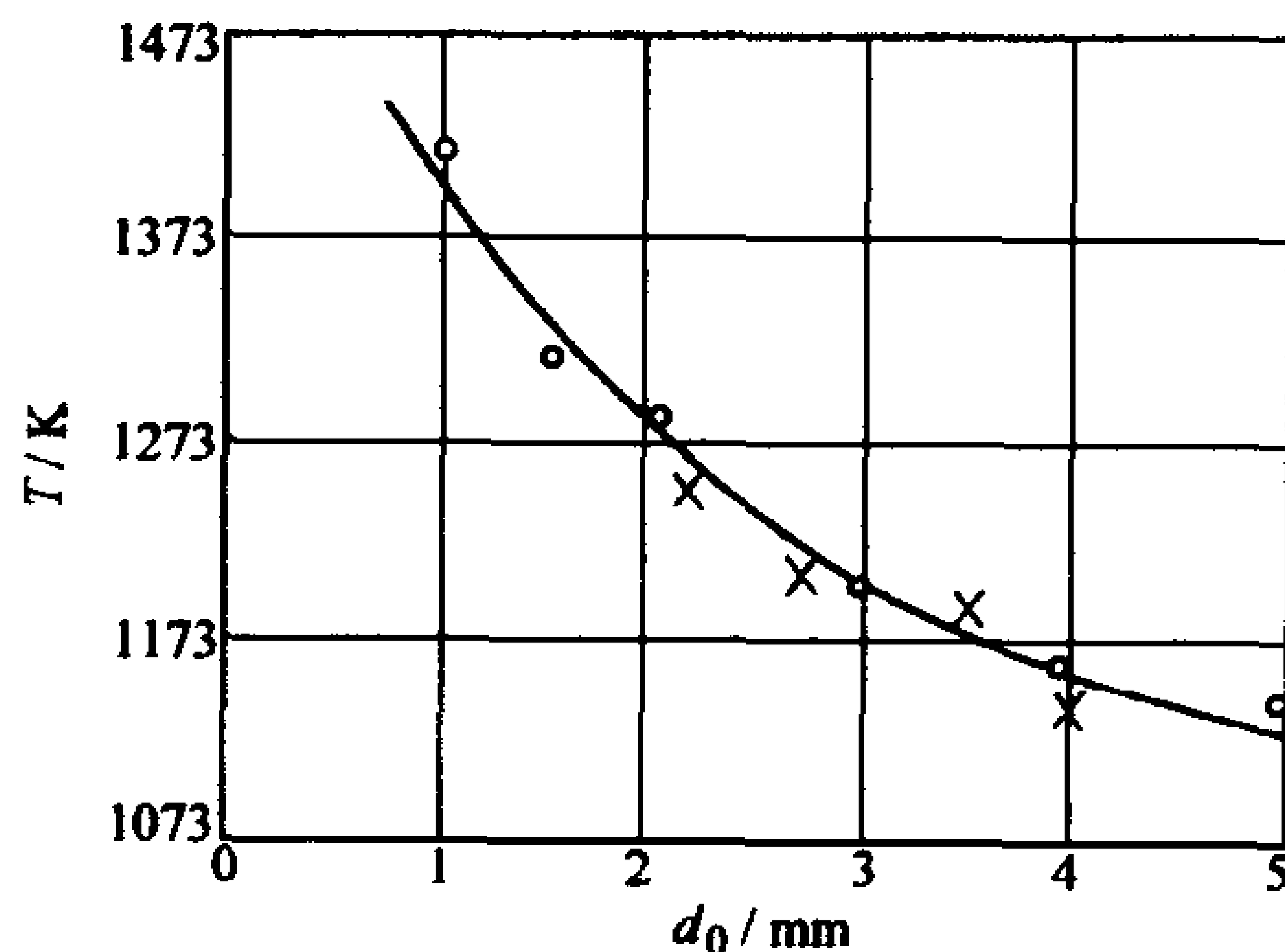


图 2-24 点燃温度和炽热球体直径的关系

2.4.2 强迫着火的热理论

假定用来点火的某一炽热物体的温度不变，当可燃物流过此炽热体附近时，根据上述强迫点火过程叙述可知，由于传热及化学反应作用，使炽热物体附近的可燃物温度不断上升。可以设想，如果在炽热体附近某一层厚度为 ξ 的可燃物由于炽热体的加热作用使得化学反应产生的热量 q_2 大于从这层可燃物往外散失的热量 q_1，那么在这瞬间以后，这层内可燃物反应的进行将不再与炽热物体的加热有关，即此时尽管把炽热物体撤走，这层内可燃物仍能独立进行高速的化学反应，使火焰扩展到整个可燃物中，这样临界的着火条件变成

$$q_1 = q_2 \tag{2-61}$$

要保证实现条件式（2-61）的炽热体温度，即为临界点燃温度，此时

$$\left.\begin{aligned} q_2 &= -\lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_\xi \\ q_1 &= \alpha(T_\xi - T_0) \end{aligned}\right\} \tag{2-62}$$

式中　$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_\xi$——表示在 ξ 层可燃物厚度内的温度梯度；

q_2——即意味着在这层内由于化学反应作用而能够向周围可燃物导出的热量；

ξ 层——炽热物体附近的边界层；

T_0——表示可燃物的初温。

负号代表往可燃物方向的温度梯度是负的。

当由 ξ 层内所能导出的热量等于或大于由这层往周围可燃物散失的热量时，在 ξ 层内的火焰便能不断传播下去。现在问题在于怎样确定 q_2 值。在炽热体附近的边界层内，可以应用有化学反应的一元导热微分方程式，即

$$\lambda\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}x^2} + Qw(c,T) = 0 \tag{2-63}$$

式中　Q——燃料的反应热，单位为 J/mol；

$w(c,T)$——燃料反应速率，有

$$w(c,T) = k_0\mathrm{e}^{-E_a/RT}f(c) \tag{2-64}$$

式（2-63）没有考虑燃料本身温度升高时的吸热量。

设 $y=\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$，则式（2-63）可改写成

$$\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}x^2} = y\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}y^2}{\mathrm{d}T} = -\frac{Qw(c,T)}{\lambda} \tag{2-65}$$

解之可得

$$y = -\sqrt{\frac{2Q}{\lambda}\int_{T_\xi}^{T_h} w(c,T)\mathrm{d}T} \tag{2-66}$$

即

$$q_2 = -\lambda y = -\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = \sqrt{2\lambda Q\int_{T_\xi}^{T_h} w(c,T)\mathrm{d}T} \tag{2-67}$$

式中　T_h——炽热物体的温度；

T_ξ——在所研究的 ξ 层内的可燃物温度。

把式（2-67）、式（2-63）代入式（2-61），并考虑到 $T_h \approx T_\xi$，则

$$\alpha(T_\xi - T_0) \approx \alpha(T_h - T_0) = \sqrt{2\lambda Q\int_{T_\xi}^{T_h} w(c,T)\mathrm{d}T} \tag{2-68}$$

即

$$\frac{\alpha}{c_p}=\frac{\sqrt{2\lambda Q\int_{T_\xi}^{T_h}w(c,T)\mathrm{d}T}}{c_p(T_h-T_0)}=m \tag{2-69}$$

式中　m——火焰传播的质量流率，单位为 $kg/(m^2\cdot s)$。

式（2-69）中分子表示在 ξ 层内可燃物化学反应所能往外传出的热量，分母表示把周围可燃物加热至和 ξ 层内有同样温度所需的热量，那么周围可燃物也能着火并继续往外传播，把式（2-69）整理成

$$\frac{\lambda}{c_p}\frac{Nu}{d}=\psi m=\psi\rho u_H \tag{2-70}$$

或

$$Nu=\psi\frac{u_H d}{a}=\psi S \tag{2-71}$$

式中　ψ——考虑理论和试验可能出现偏差所引进的修正系数；

d——炽热物体尺寸；

a——热扩散率；$a=\frac{\lambda}{c_p\rho}$；

u_H——火焰正常法线传播速度；

$S=\frac{u_H d}{a}$——稳定准则。

式（2-71）的物理意义在于：对一定的可燃物及炽热体尺寸，当努塞尔数 Nu 达到和式（2-71）所算得的结果相等时，可燃物点燃才能成功，火焰才能不断传播。如果考虑到 $Nu=A_1Re^n$，则可得出要保证着火的临界雷诺数与稳定准则之间的关系

$$Re_{cr}=A\left(\frac{u_H d}{a}\right)^{\frac{1}{n}}=AS^{\frac{1}{n}} \tag{2-72}$$

根据对各种不同类型炽热体的大量试验，总结成如下的经验公式

$$Re_{cr}=1.45S^2 \tag{2-73}$$

即 $n=0.5$，这和一般热质交换的数值十分相近。

对于湍流工况，此时分子热扩散率 a 及 u_H 用湍流热扩散率 a_T 及湍流燃烧速度 u_T 来代替，设 a_T 及 u_T 和雷诺数有如下的关系

$$a_T\propto aRe^n \tag{2-74}$$

$$u_T=Bu_H Re^m \tag{2-75}$$

代入

$$Nu=\psi\frac{u_T d}{a_T}=A_1Re^n \tag{2-76}$$

则

$$Re^{2n-m} = A_1'\frac{u_H d}{a} = A_1'S \tag{2-77}$$

对湍流标尺较小的扰动，一般 $m=n=0.5$，则

$$Re_{cr} = A_1 S^2 \tag{2-78}$$

即形式上和层流工况式（2-72）相同，而只是系数 A_1 不同。

当湍流扰动较大时 $m \approx n = 0.8$

$$Re_{cr} = A_2 S^{1.25} \tag{2-79}$$

即当扰动增强时，保证稳定点燃的临界气流速度（与 Re_{cr}成正比）和可燃物特性（u_H）及炽热体尺寸（d）关系减弱，而应该与气流的湍流参数有关。

实际上，湍流燃烧速度及热扩散率与气流脉动速度的关系为

$$u_T = A_2 w'^{m_1} u_H^{m_2} \tag{2-80}$$

$$a_T = w'\lambda \approx A_3 w' d^a \tag{2-81}$$

式中　λ——湍流标尺，一般与炽热体的尺寸 d 的a 次方成比例。

将 λ 代入式（2-76）并展开可得

$$\left.\begin{aligned} Re_{cr} &= A\frac{u_H^{\frac{m_2}{n}} d^{\frac{1-a}{n}}}{w'^{\frac{1-m_1}{n}}} \\ &\text{或临界气流流速} \\ w_{cr} &= A'\frac{u_H^{\frac{m_2}{1-m_1+n}} d^{\frac{1-a-n}{1-m_1+n}}}{\varepsilon^{\left(\frac{1-m_1}{1-m_1+n}\right)}} \end{aligned}\right\} \tag{2-82}$$

亦即直接把 Re_{cr}或 w_{cr}和脉动速度 w'或湍流强度$\varepsilon=\frac{w'}{w}$联系起来，对一般气体可燃物：$m_1=0.8$，$m_2=0.2$，$n=0.5$。

a 近似取为 0.185，代入式（2-82）可得

$$w_{cr} = A'\left(\frac{u_H}{\varepsilon}\right)^{0.3} d^{0.45} \tag{2-83}$$

当扰动越强烈时，ε 值越高，容许的气流临界流速则越小。

威廉姆斯（Williams）等试验定性证明了式（2-83）的正确性，在图 2-25 中示出在各种燃料空气混合比（物质的量比）下临界气流速度和湍流强度的关系，虽然这里主要研究火焰的临界驻定速度，但对强迫点燃的情况是相类似的。

由此可见，强迫着火是否能继续下去，一个条件是炽热体温度是否足够高，另一个是供给的能量是否足够。对于用烟气回流来点燃的情况，即回流的高温烟气温度是否足够高，回流量和回流区尺寸是否足够大，当然还要配合恰当的

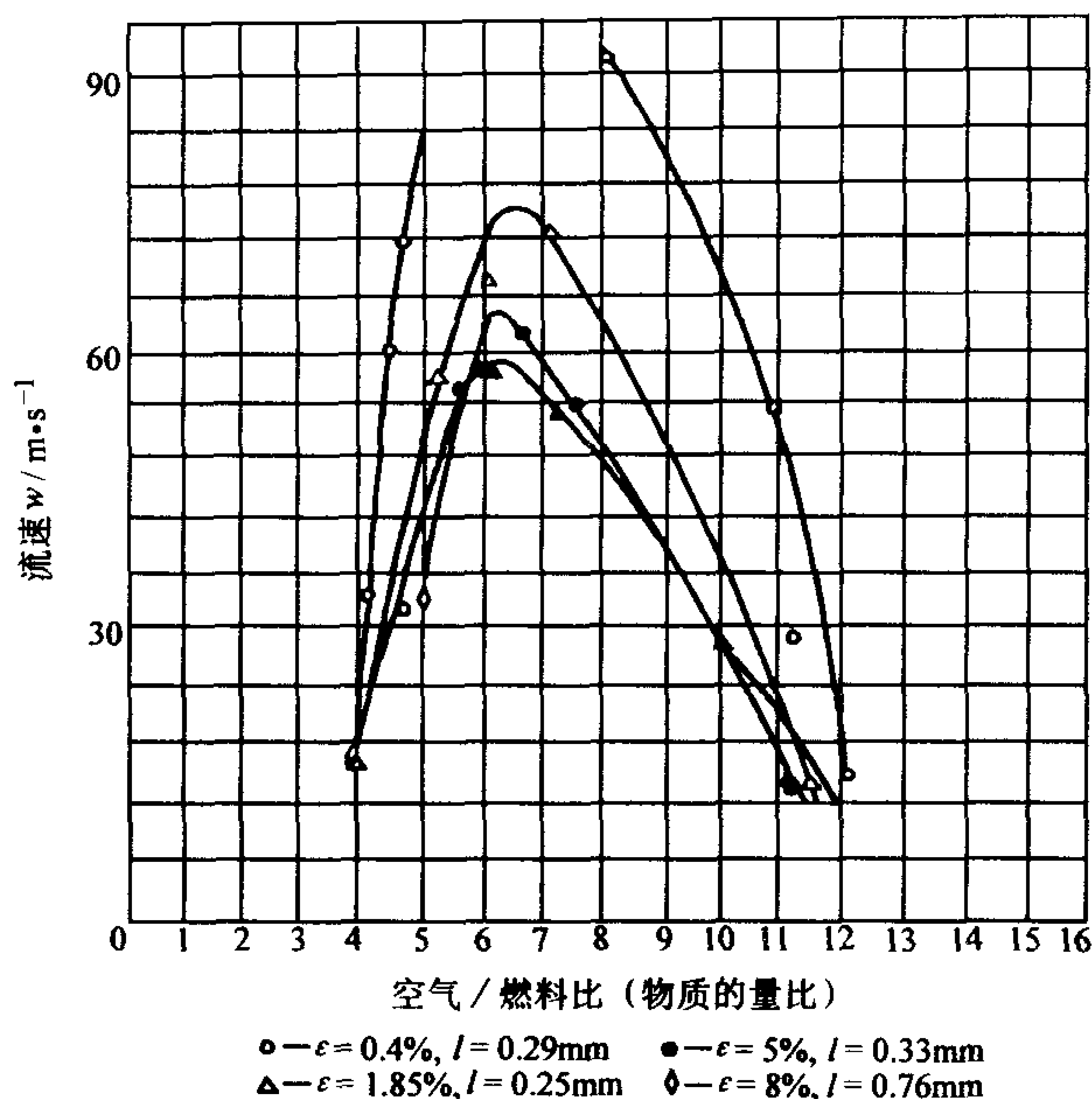


图 2-25 临界气流速度和湍流强度的关系

可燃物浓度，正如前述，浓度过大和过小都是不利着火的，此外可燃物喷出的速度太高，对着火也是不利的。因为可燃物在点燃区停留时间短，脉动速度大的缘故。

2.4.3 各种点燃方法的分析

点燃的方法是多样的，目前工程实际中直接使用的点燃方法也有多种，而且还有不断新产生的方法，这里介绍几种典型的方法。

2.4.3.1 热球点火

用高温炽热的球投入到可燃气体混合物中，如果球温 T_S 超过临界温度，则反应物就会着火。一般地，对于 n 级反应，热球尺寸和其他参数的关系式是

$$d = \left[\frac{Nu^2\lambda(T_C - T_0)\exp(-E_a/RT_C)}{qk_0c_0^n}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2-84}$$

式中 d——热球直径；

Nu——努塞尔数；

λ——热导率；

T_C——点燃温度；

c_0——可燃物初始浓度。

谢尔费等的实验结果反应了几乎同样的规律，其结果如图 2-26 所示，图中

表明，球的尺寸越大，临界温度越小。

2.4.3.2　电火花点火

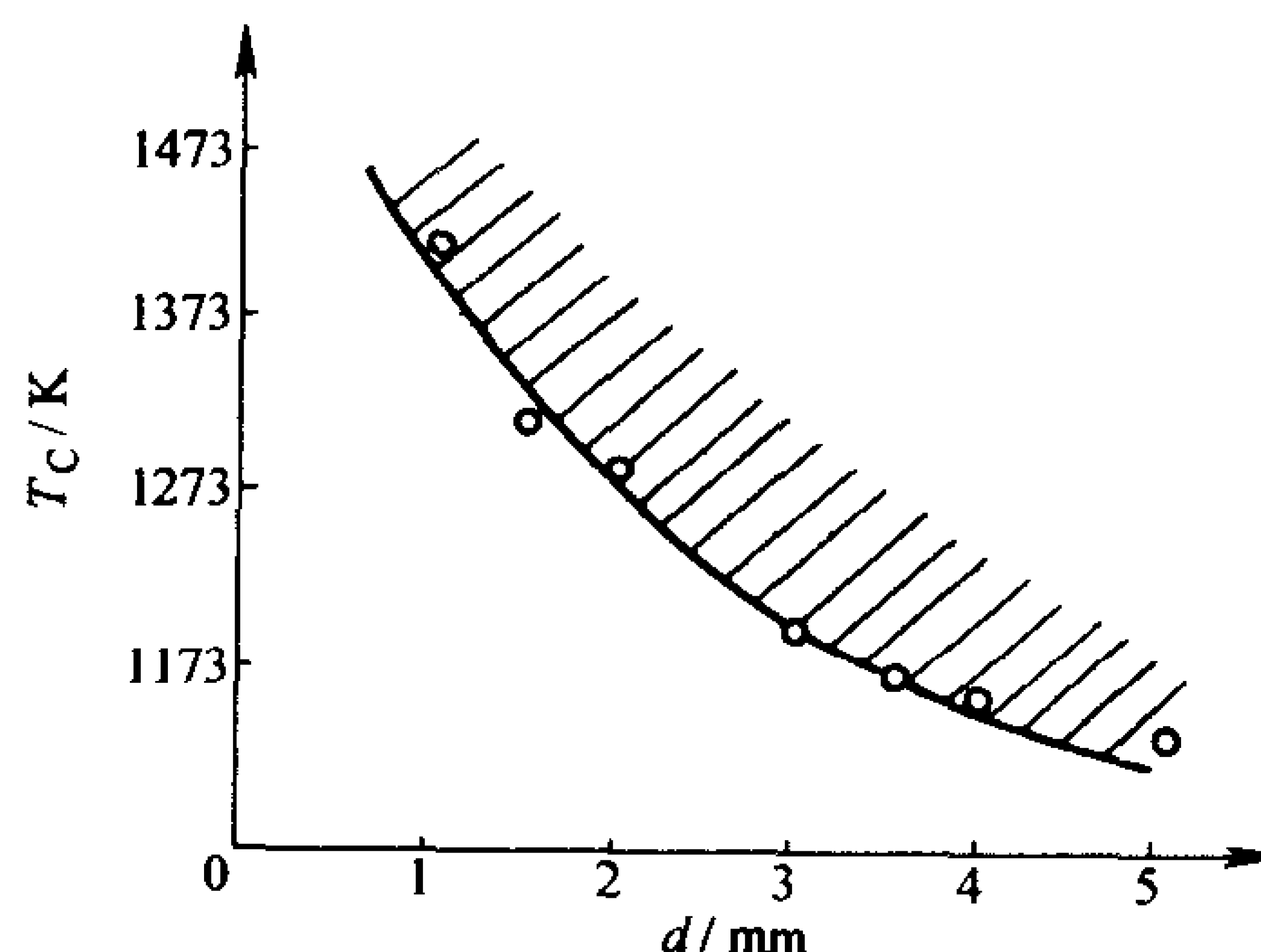


图 2-26　点燃温度 T_C 与热球直径 d 的关系

电火花点火是工程上常见的点燃着火方式，广泛应用于汽油机、燃气轮机、民用锅炉、煤气灶具等装置上。电火花可以是由电容放电产生，即快速释放电容器中贮藏的能量而产生；或者用感应放电，即断开包括变压器、点火线圈和磁铁在内的电路而产生。电火花在可燃混合气中产生自身有传播能力的火焰。从放电开始到形成稳定火焰的整个过渡期就是点火过程。电火花的作用是在混合气中形成一个瞬时火焰核心。如果这个火焰核心成长起来并形成稳定的火焰传播，点火便成功。反之，在某些条件下，火焰便会熄灭，点火就失败。因此，电火花点火取决于电火花性质和混合气状况两个方面。

关于电火花点燃的机理目前有两种看法：一种是着火的热理论，认为电火花是一个外加的高温热源，由于它的存在使靠近它的局部可燃混合气温度升高，达到着火临界状态而被点燃着火，然后再藉火焰传播使整个容器内混合气着火燃烧；另一种是着火的电理论，认为可燃气的着火是由于靠近火花部分的气体被电离而形成活化中心，提供了产生链反应的条件，链反应的结果促使可燃混合气着火燃烧。实验表明，这两种机理同时存在，一般来说，在压力很低时电离的作用是主要的，但当压力提高时，尤其是高于0.007～0.01MPa后，则主要是热的作用。

图 2-27 所示的是电火花通过可燃混合气后，混合气温度随时间的变化特征。其中，图 2-27a 表示火花处着火出现局部高温；图 2-27b 表示由于热量向外扩散。因此，局部高温的峰值下降，高温区范围有所扩展；图 2-27c 表明，由于火花附近的可燃混合气温度升高，反应加剧，其释放的能量使该处温度进一步增高；图 2-27d 所示的是，火花源处的温度已经下降，而周围反应层变成了高温区，表明火焰开始向外传播。

电火花可以看成是一个加热时间为 t_0 的一个脉冲加热，其数学描述可由下式表示

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + qk_0\exp(-E_a/RT) \tag{2-85}$$

其边界条件为

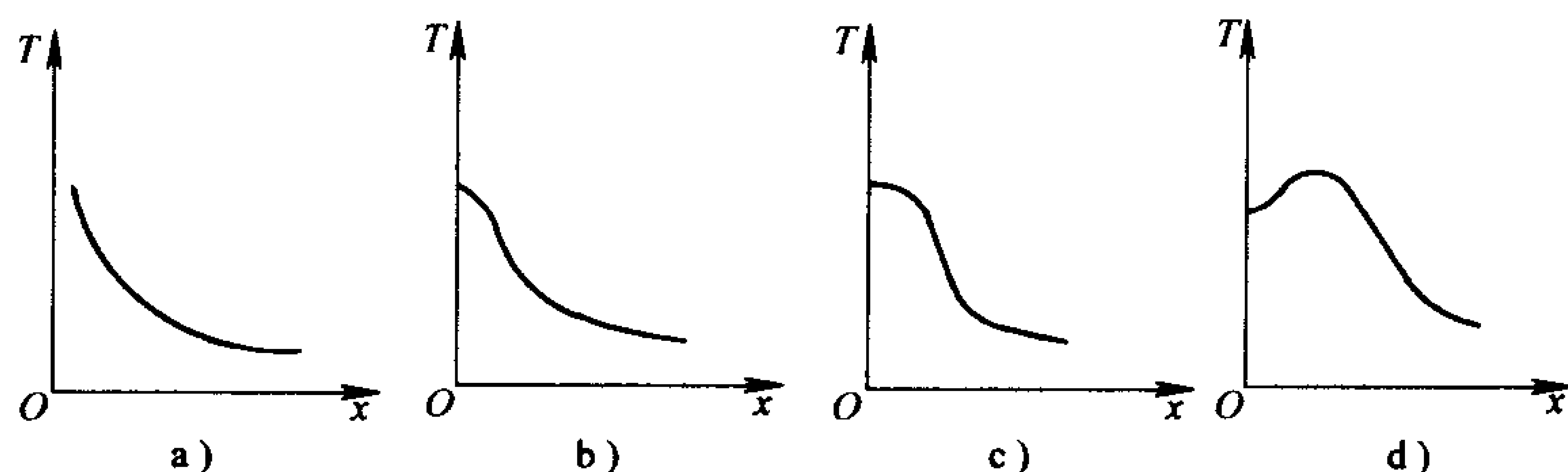


图 2-27 火花点火过程

$$x=0\begin{cases} q\left(T,\dfrac{\partial T}{\partial x},t\right)=0 & \text{当 } t<t_0 \\ \dfrac{\partial T}{\partial x}=0 & \text{当 } t>t_0 \end{cases} \tag{2-86}$$

如果 $t_0>t_{0,cr}$，则反应物被点燃。反之，反应物无法被点燃。

对于 $t_{0,cr}$，可以用泽利多维奇（Zel′dovich）条件计算

$$q(X_{ign},t_{0,cr})=2^{\frac{1}{2}}[\lambda q k_0(RT_S^2/E_a)\exp(-E_a/RT_S)]^{\frac{1}{2}} \tag{2-87}$$

式（2-87）表示，当用电火花点燃时，只有当电火花停止时，从反应区传出的热量要小于上式所述的临界值，反应物才能被点燃。换言之，反应物被点燃的条件是要产生一个一定厚度的热反应层，若在这一层形成之前电火花中止，则点燃无法实现。

方程（2-85）的量纲为一的形式为

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau}=\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}+\exp[\theta/(1+\beta\theta)] \tag{2-88}$$

为了求解此方程，先假设量纲为一的温度 θ 的分布，考虑到火焰面很薄，设 θ 在火焰内沿厚度方向呈线性分布，如图 2-28 所示，火焰面位置取火焰厚度的中点 ξ_m，与 ξ_m 相对应的 θ_m 则为 1/2，用式（2-86）的边界条件，则有

$$\int_0^\infty\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\mathrm{d}\xi=\int_0^\infty\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}\mathrm{d}\xi+\int_0^\infty\exp[\theta/(1+\beta\theta)]\mathrm{d}\xi \tag{2-89}$$

因为

$$\int_0^\infty\frac{\partial\theta}{\partial\tau}\mathrm{d}\xi=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_0^\infty\theta\mathrm{d}\xi \tag{2-90}$$

及

$$\int_0^\infty\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}\mathrm{d}\xi=\left(\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right)_{\xi=\infty}-\left(\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right)_{\xi=0}=0 \tag{2-91}$$

及

$$\int_0^\infty\exp[\theta/(1+\beta\theta)]\mathrm{d}\xi=\int_1^0\frac{\exp[\theta/(1+\beta\theta)]}{(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}\xi)}\mathrm{d}\theta=\delta \tag{2-92}$$

故有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_0^{\infty}\theta\mathrm{d}\xi = \delta \tag{2-93}$$

参照图 2-28，上式可写成

$$\frac{\mathrm{d}\xi_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}\tau} = \delta \tag{2-94}$$

同理，将式（2-88）对 ξ 从 ξ_{m} 积分到∞，由于 ξ_{m} 是个变动量，故有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_{\xi_{\mathrm{m}}}^{\infty}\theta\mathrm{d}\xi + \theta_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}\xi_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}\tau} = -\left(\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right)_{\xi=\xi_{\mathrm{m}}} + \int_{\xi_{\mathrm{m}}}^{\infty}\exp[\theta/(1+\beta\theta)]\mathrm{d}\xi \tag{2-95}$$

根据前面已作的假定，即 $\xi > \xi_{\mathrm{m}}$ 处，$q = 0$

$$\text{则}\quad \int_{\xi_{\mathrm{m}}}^{\infty}\exp[\theta/(1+\beta\theta)]\mathrm{d}\theta \Rightarrow 0 \tag{2-96}$$

从图 2-28 有　$\int_{\xi_{\mathrm{m}}}^{\infty}\theta\mathrm{d}\xi = \frac{\delta}{8}, \left(\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right)_{\xi=\xi_{\mathrm{m}}} = -1/\delta, \theta_{\mathrm{m}} = \frac{1}{2}$

则

$$\frac{1}{8}\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}\tau} + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\xi_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{\delta} \tag{2-97}$$

将式（2-94）代入上式，即有

$$\frac{1}{16}\frac{\mathrm{d}\delta^2}{\mathrm{d}\tau} + \frac{1}{2}(\delta^2) = 1 \tag{2-98}$$

若 $\tau = 0$，$\delta = 0$，则

$$\delta = [2(1 - \mathrm{e}^{-8\tau})]^{\frac{1}{2}} \tag{2-99}$$

当 $\tau \to \infty$，$\delta \to \sqrt{2}$，即稳定的火焰量纲为一时厚度要达到$\sqrt{2}$。

实际的电火花要看到球形火焰的核心，该火花的能量应使直径相当厚度为$\sqrt{2}$（量纲为一）的球状气体的温度上升到 T_{m}，即

$$E_{\min} \approx \frac{\pi}{6}\rho\delta_x^3 c(T_{\mathrm{m}} - T_{\infty})$$

$$= \frac{\pi}{6}\rho c(T_{\mathrm{m}} - T_{\infty})(2D/u_{\mathrm{H}})^3 \tag{2-100}$$

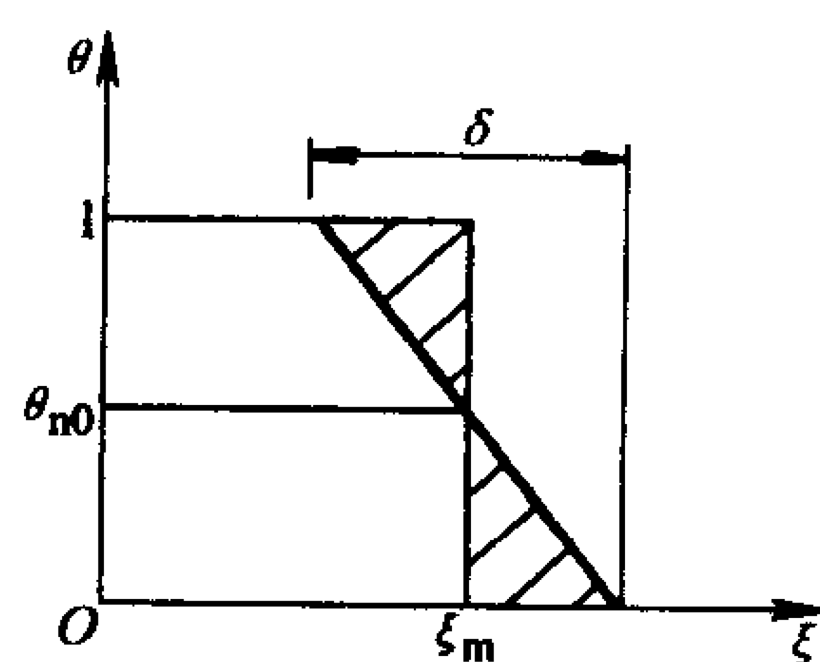


图 2-28　量纲为一的温度分布

式中　D——由电火花将温度 T_{∞} 提高到 T_{m} 的球形混合气直径；

u_{H}——稳定火焰传播的速度。

$E_{\min}$即为点火成功所需的最小点火能，尽管实际点火能与用上式预测出的值不尽相同。但此关系的定性是正确的，即如果可燃混合物的状态使火焰传播速度 u_{H} 下降，则最小点火能会增加；若可燃混合气的密度下降，则由于 u_{H} 对混合气密度一般不敏感，而 D 与 ρ 成反比，即有 $E_{\min} \propto \rho^{-2}$即最小点火能随气体密

度的下降而增加。

以电容器放电为例，则以 V_1 和 V_2 分别表示产生火花前后电离容器的电压，则放电的能量为

$$E_C = \frac{1}{2}C_1(V_1^2 - V_2^2) \tag{2-101}$$

式中　C_1——电容器电容。

将相距为 d 的电极放入一定组成的可燃气体中。实验证明，电极间距一定时，只有当放电能量大于极限值 E_{min}时才能点燃。图 2-29 所示为点火能随 d 的变化规律，从图中可以看出，存在一定 E_{min}的最小值，对应的 d 有一个最佳值，显然 d 太小和太大，都对点火不利，不同的燃料和点火器方式，有不同的值。从图中可以看出，在 d 小于某个值 d_0 时，则不管能量多高，都无法点燃可燃混合气，这与上面的理论分析一致，这个最小距离称为**熄火距离** d_0。因此，熄火距离 d_0 可以是定义为两个固体表面间能够进行火焰传播的最小距离。它与 E_{min} 一样，主要取决于可燃混合气的物理化学性质、压力、温度、速度以及电极的几何形状等。

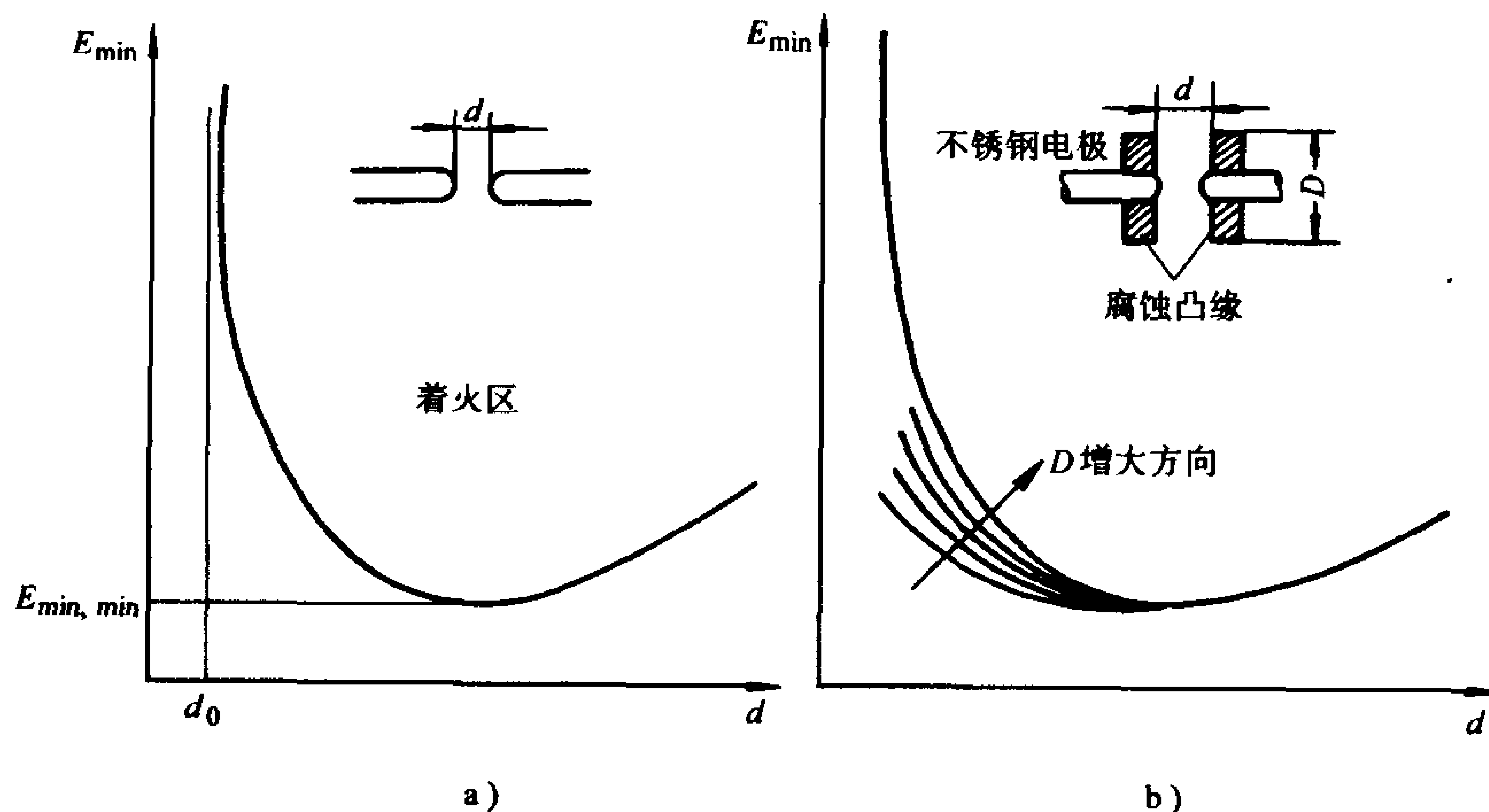


图 2-29　点火能量 E 与电极间隙距离 d 的函数关系

a) 最小点火能量与熄火距离　b) 凸缘直径的影响

从 d_0 开始，随 d 增大，点火能减少，到最小值 $E_{min,min}$后，点火能量又开始增加。图 2-30 表示，可燃气体混合物中不同燃料含量（体积分数）都对最小点火能产生影响，曲线上方为着火区域。曲线表明含氢量高的城市燃气比天然气易于点火。而图 2-31 表示熄火距离 d_0 随可燃气体混合物中天然气含量（体积

分数）的变化曲线。曲线的形式显然与 E_{min}规律一致。

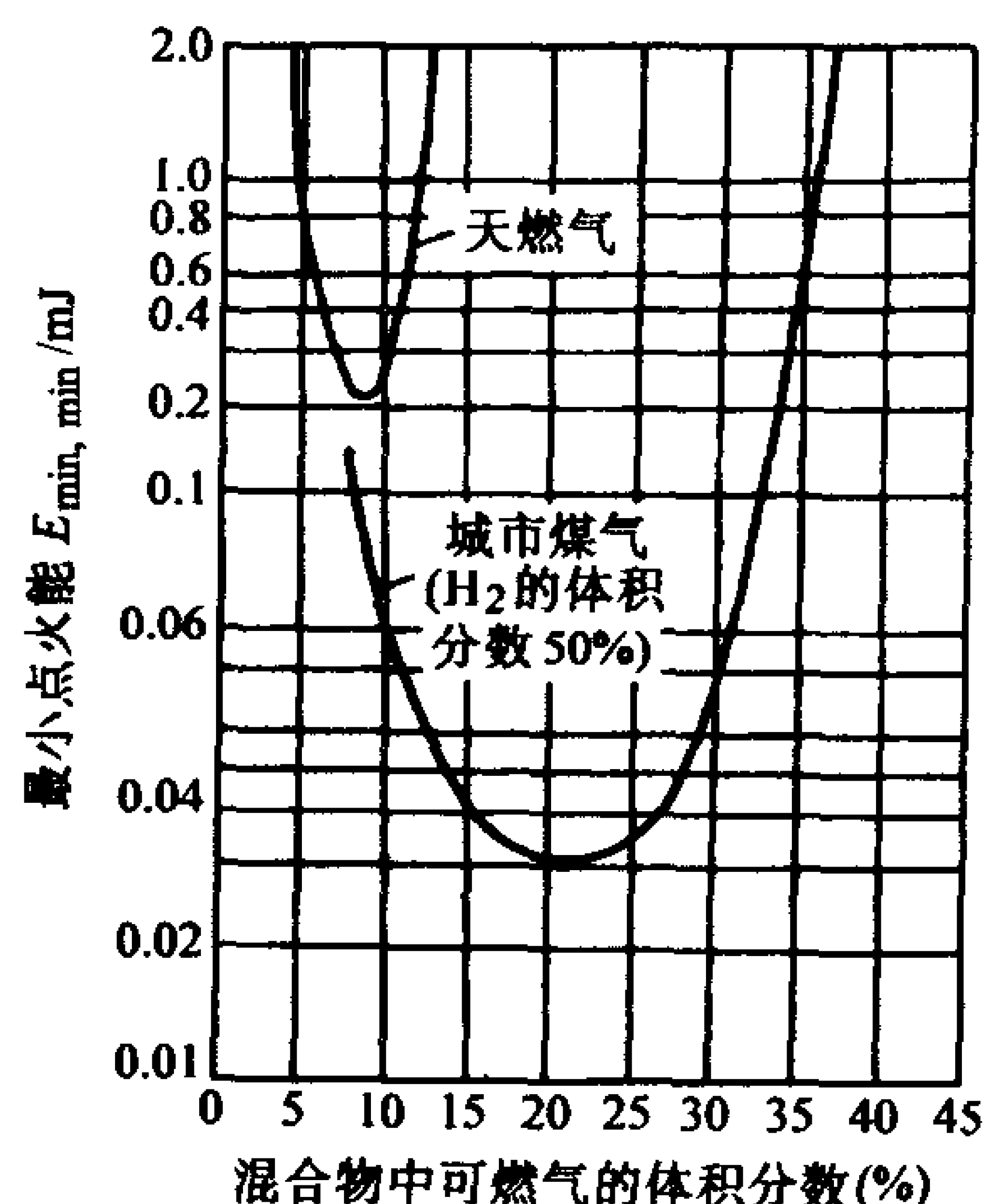


图 2-30　不同可燃混合物点火能比较

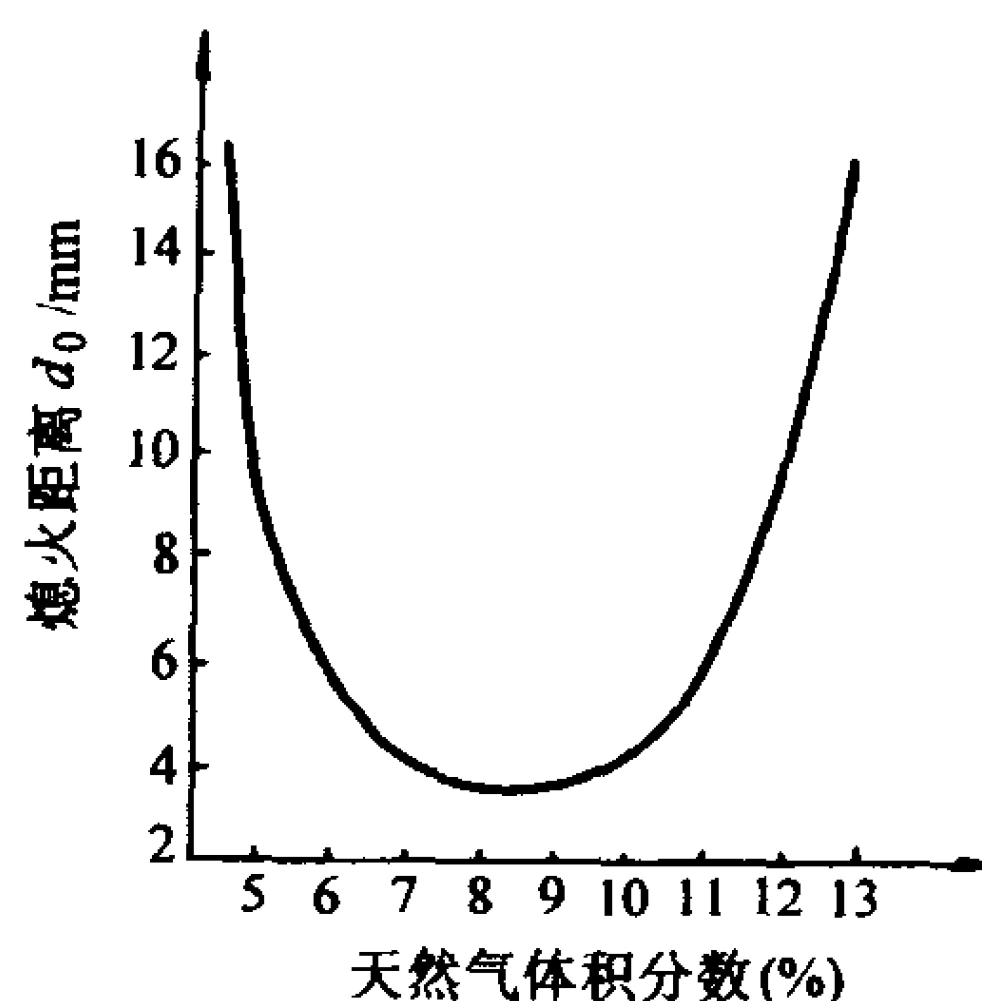


图 2-31　熄火距离随天然气/空气混合物组成的变化

实验证明，$E_{min,min}$和 d_0 存在以下关系

$$E_{min,min} = kd_0^2 \tag{2-102}$$

式中　k——常数。

表 2-2 示出了一些常见的可燃气体的最小点火能和熄火距离。显然，E_{min}和 d_0 与物质密切相关，从表中还可看出，对于各类烃类燃料/空气混合物，$k = 17\text{J/m}^2$。表 2-2 室温和大气压下，按化学计量数配比的混合物的熄火距离和最小点火能。

表　2-2

燃料	氧化剂	d_0/mm	$E_{min,min}$ /×10^{-5}J	燃料	氧化剂	d_0/mm	$E_{min,min}$ /×10^{-5}J
氢	空气	0.64	2.01	乙烯	氧	0.19	0.25①
氢	氧	0.25	0.42①	丙烷	空气	2.03	30.52
甲烷	空气	2.55	33.07	丙烷	氩 + 氧②	1.04	7.70①
甲烷	氧	0.30	0.63①	丙烷	氦 + 氧②	2.53	45.33
乙炔	空气	0.76	3.01	丙烷	氧	0.24	0.42①
乙炔	氧	0.09	0.04①	异丁烷	空气	2.20	34.41
乙烷	空气	1.78	24.03	苯	空气	2.79	55.05
乙烯	空气	1.25	11.09①	异辛烷	空气	2.84	57.40①

①　估计值。

②　分别以氩、氦代替空气中的氮。

2.4.3.3 用热金属块点火

斯坦伯格（Steinberg）等用实验方法研究了恒壁温条件下的热金属块点火。实验中，用固体铝金属块加热到 T_0 投入到硝化棉中，由于金属铝的热扩散率（$\lambda/\rho c_p$）远大于硝化棉，加热过程中无相变发生，在加热过程中接触面温度可以认为无变化，即 $T_S = T_0$。

实验中，观察到着火时间 t_{ign} 和着火温度 T_i 的关系为

$$t_{ign}/(T_0 - T_i) = C_1 + C_2(T_0 - T_i) \tag{2-103}$$

式中 C_1、C_2——常数，C_1/C_2 可由实验确定。

分析发现理论分析结果与实验结果很相近，例如：$T_0 = 498\text{K}$ 时

$$(C_1/C_2)_{th} = 8RT_0^2/E_a = 82\text{K}$$

$$(C_1/C_2)_{exp} \approx 70\text{K}$$

t_{ign} 随 T_0 的变化规律可由下式表示

$$t_{ign} \propto (T_0 - T_i)\exp(E_a/RT_0) \tag{2-104}$$

从此式，可以计算出活化能 E_a，这儿计算的结果 $E_a = 200\text{kJ/mol}$

2.4.3.4 用辐射能点火

贝尔（A.D.Baer）等研究了用辐射能点燃可燃物的过程。研究结果不仅在规律上非常符合，而且实验值与热力理论方法计算的 t_{ign}、T_{ign} 和 q_{ign} 的值都很接近，部分结果示于图 2-32 中。

值得注意的是在文献中对于高强度加热条件下的结果与 t_{ign} 和 O_2 含量无关的结论一致，而这一点无法用热理论来解释，这一现象要用热力扩散点火理论来解释。

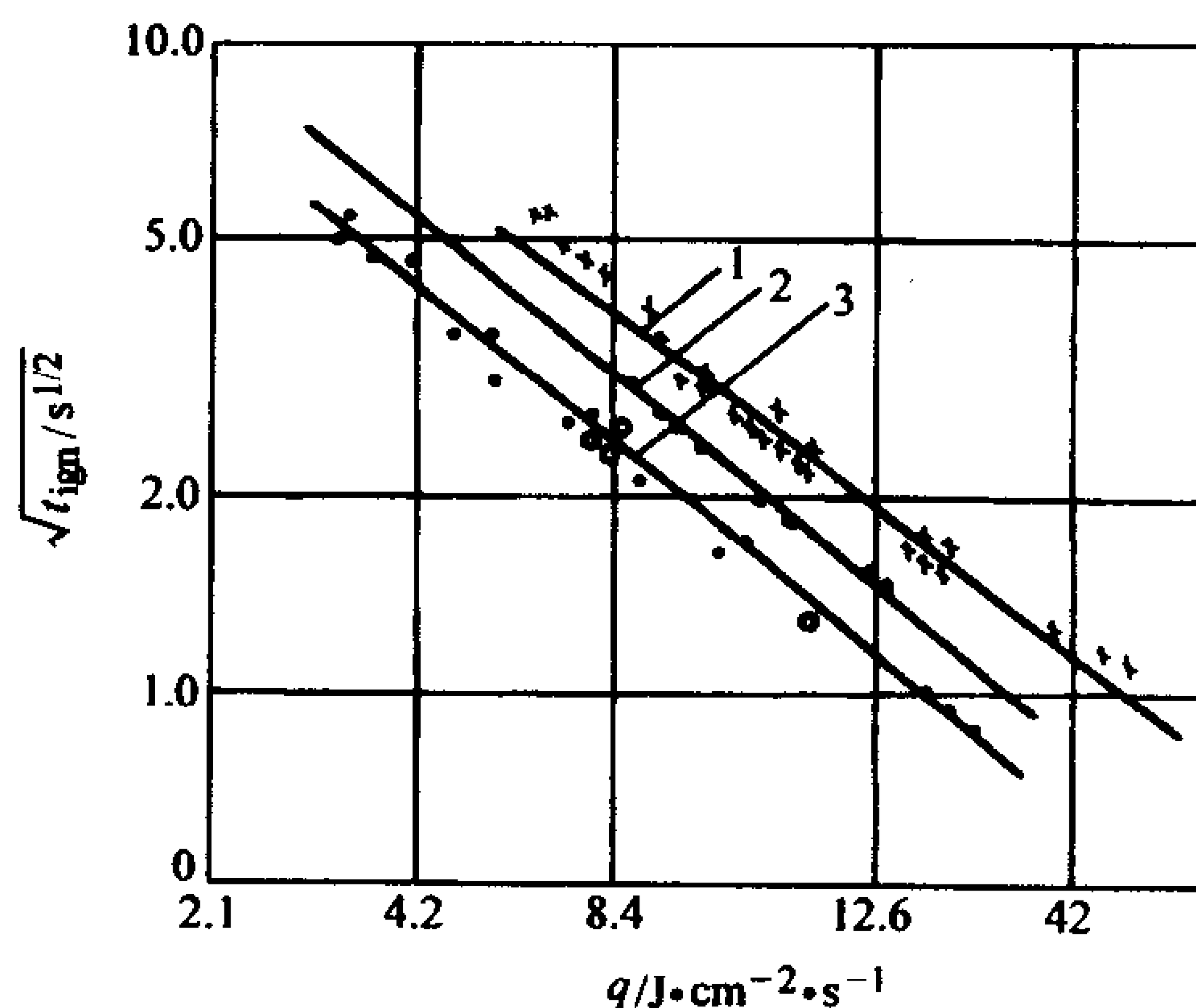


图 2-32 热流强度对着火时间的影响关系

1—t_{ign} 2—T_{ign} 3—q_{ign}

2.4.3.5 电热丝点火

在实验中采用电热丝点火是常用的方法，各种参数也易于控制，加热的方法也易于实现，如 q_s = 常数或变化都方便地可以控制。

对于 q_s = 常数的实验，采用镍铬电热丝，电热丝的直径为 1mm，热阻系数为 10^{-4}（K^{-1}）。当 $T_{ign} = 660\text{K}$ 时（结果如图 2-32 所示），显然实验与计算符合很好。另一实验中，此表面热流 $q_s = f(t)$ 随时间变化。图 2-33 示出了其着火

热与着火时间的实验结果，与热力理论计算相符很好。

2.4.3.6　热气流点火

对于锅炉内常用的点火方法是用炽热的燃烧产物去点燃燃料——空气混合物，对此问题的研究也很多，特别是在实验方面，有许多结果可以使用。

在实验中，在一定的时间，一股反应物流与正在运动着的温度为 T_0 的均匀的热气流相接触，实验过程的不同最后归结为流动条件的不同，从而归结为加热条件的不同。用相应的惰性气体加热的方法来计算出表面传热系数 α。

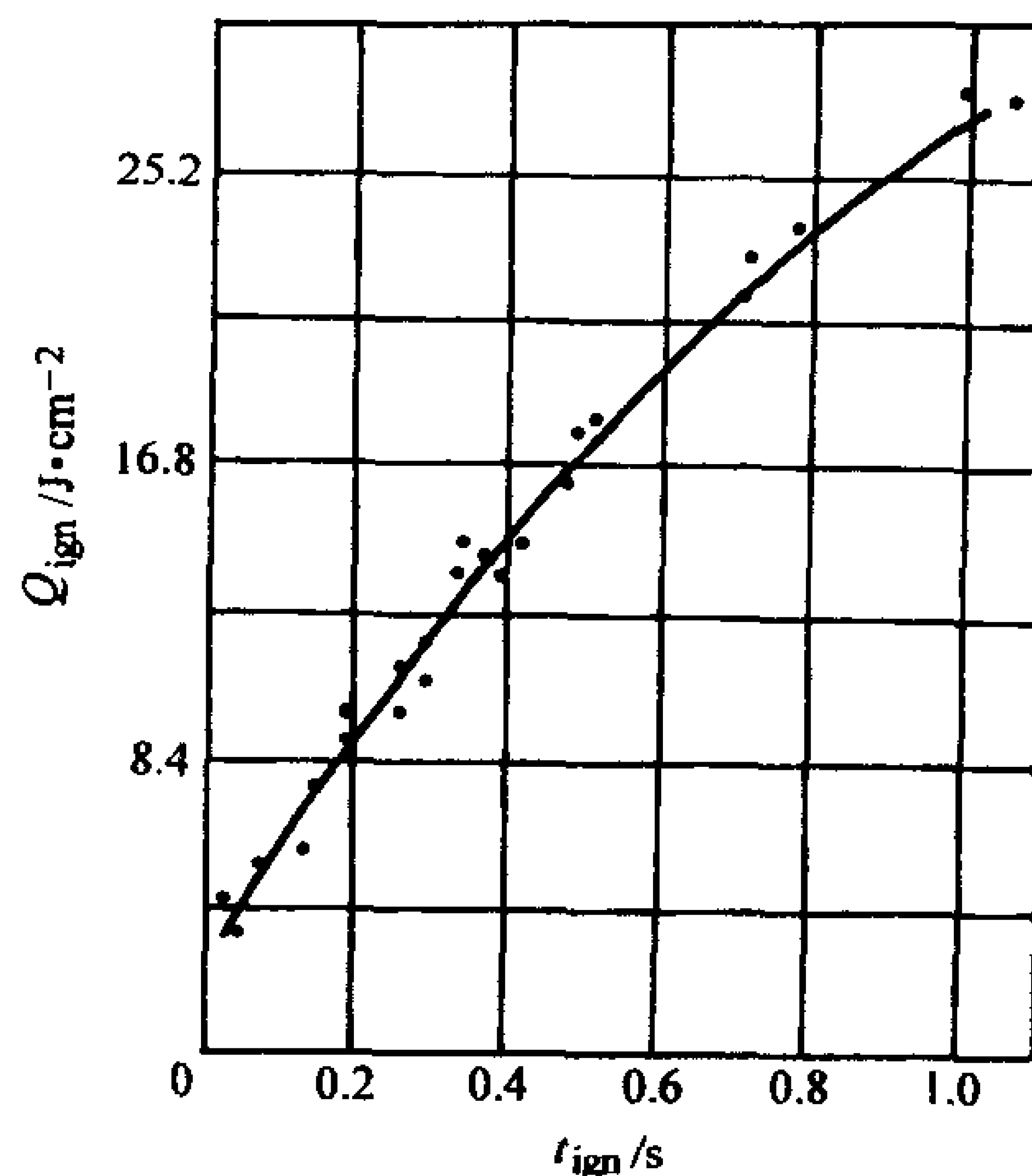


图 2-33　着火热与着火时间的关系

在试验中发现以下规律

$t_{ign} \propto \alpha^{-m}$　　当 T_0 = 常数，T_i = 常数

$t_{ign} \propto (T_0 - T_0)^h$　　当 T_0 = 常数，α = 常数

$t_{ign} \propto \exp(A/RT_0)$　　α = 常数，T_i = 常数

其中，m、h 和 A 值的试验和计算结果列于表 2-3 中。

表 2-3　m、h 和 A 值

物质	硝化棉			硝化聚乙烯			叠氮化钡		
	m	h	A/(J·mol^{-1})	m	h	A/(J·mol^{-1})	m	h	A/(J·mol^{-1})
计算	1.55	2.54	9700	1.50	2.35	9300	1.51	2.75	8300
实验	1.64	2.0	8300	1.56	1.97	7000	1.64	2.05	6300

从表 2-3 可以看出，计算与理论值很接近。考虑到其小的加热强度 $0.1 < q_{s,0} = \alpha\ (T_0 - T_i) < 25$J/(cm^2·s)，结果还要接近，如在某文献中，计入此影响对硝化棉计算则 $m = 1.56$，$h = 1.94$，$A = 34325$J/mol，与实验更接近。

2.5　煤的着火理论

上面已经详细阐述和介绍了燃料的着火理论，这些理论主要是针对气流燃

料的，但对于其他燃料也同样适用的，只是由于具体燃料不同，其本身的着火特性有较大差异。另外，加热方式不同，燃料的形态及混合状况等都将大大影响燃料的着火过程。而煤的结构、种类极其复杂，其燃烧方式也繁多，因此，在本章中将专门对其各种着火状况的理论和试验研究的发展情况加以介绍。

2.5.1 煤的着火及其判据

煤的着火是一个特别复杂的问题，到目前为止，还无法给出恰当的描述和归纳。

煤的着火特性取决于煤粒的布置方式与形态。可以区分为三种布置方式：①单颗煤粒；②煤堆与煤粉层；③煤粉云。

对于**单颗煤粒**来说，不产生颗粒的相互作用问题。这种布置方式提供了基础资料，而且对于非常稀疏的煤粉火焰可能提供实际的了解。煤堆或煤粉层存在于移动床、固定床、储煤堆及煤粉层中。煤粉云存在于煤粉燃烧器、工业锅炉、悬浮式汽化器，煤矿的粉尘爆炸以及流化床系统（后者更为稠密），这些不同形态情况下的煤的着火特性差别很大。

对于煤的着火来说似乎没有一个合适的简单定义。由于氧在煤表面上的作用，煤粒可以进行缓慢的反应，从而导致煤堆的自燃。这可以从气体火焰的存在得到证明。

在惰性的或反应的热气体中，当煤粒温度增加时，煤可以在内部发生反应、软化及挥发，在这个过程中，将释放出气体和焦油物，没有可见火焰，且这一过程不叫“着火”，但这一热解的开始是一个类似于着火的过程。释放出来的这些气体和焦油物也能被周围的氧化剂所点燃。进而，其残余焦炭能够由于表面反应过程而在氧中被点燃。这一反应物还可能是 CO_2、H_2O 或 H_2，而且可能不存在可见火焰，但煤的反应却在继续进行。

着火通常用**时间**来表征，即在特定的一组条件下，达到某一温度或出现可见火焰或达到燃料的一定消耗量所需的时间，然而不存在惟一不变的着火时间。影响煤的着火温度和着火时间的变量包括：煤种、系统压力、挥发分含量、气体成分、煤粒尺寸、煤中水分含量、煤粒尺寸分布、停留时间、气体温度、煤的浓度或质量、表面温度、气体速度、矿物质质量百分数、磨煤后煤的老化。控制着火过程的各种变量主要取决于煤粒的形态。

煤的着火依然可以采用 2.1 节中所描述的各种着火理论来描述，如按照谢苗诺夫热力着火理论，着火点可以用临界条件

$$Q_1 = Q_2 \tag{2-105}$$

及

$$\frac{dQ_1}{dT}=\frac{dQ_2}{dT} \tag{2-106}$$

来判别，所得到的热力着火温度为临界着火点煤粒与周围气体的温度。而在强迫着火过程中，环境温度很高，远高于临界着火温度，因此，在颗粒温度达到环境温度时，反应已进行得相当剧烈，即 $Q_1 \gg Q_2$。这就要求必须在更高的温度点达到生成热和散热的平衡，这个温度实际上就是温度曲线的转变点温度，也就是实际强迫点火着火温度的下限。

如果假定着火前质量消耗忽略不计，即 $m=m_0$ 为常数，则煤粒的方程为

$$m_0 c\frac{d^2T}{dt^2}=\left[\left(\frac{dQ_1}{dT}\right)-\left(\frac{dQ_2}{dT}\right)\right]\frac{dT}{dt} \tag{2-107}$$

即

$$\frac{d^2T}{dt^2}=\frac{Q}{(m_0c)^2}\frac{dQ}{dT} \tag{2-108}$$

式中

$$Q=Q_1-Q_2=m_0c\frac{dT}{dt} \tag{2-109}$$

式中　c——比热容。

谢苗诺夫的临界条件可以表示为

$$\frac{dT}{dt}=0 \tag{2-110}$$

及

$$\frac{d^2T}{dt^2}=0 \tag{2-111}$$

如图 2-34 所示，考虑煤粒温度（无量纲温度 θ）在着火过程中的变化规律。式（2-110）和式（2-111）所示的状况相当于图中的曲线Ⅰ，可理解为一冷的煤粒投入温度为 T_i（临界着火点气体温度）的空气中，满足 $dT/dt=d^2T/dt^2=0$ 的条件。

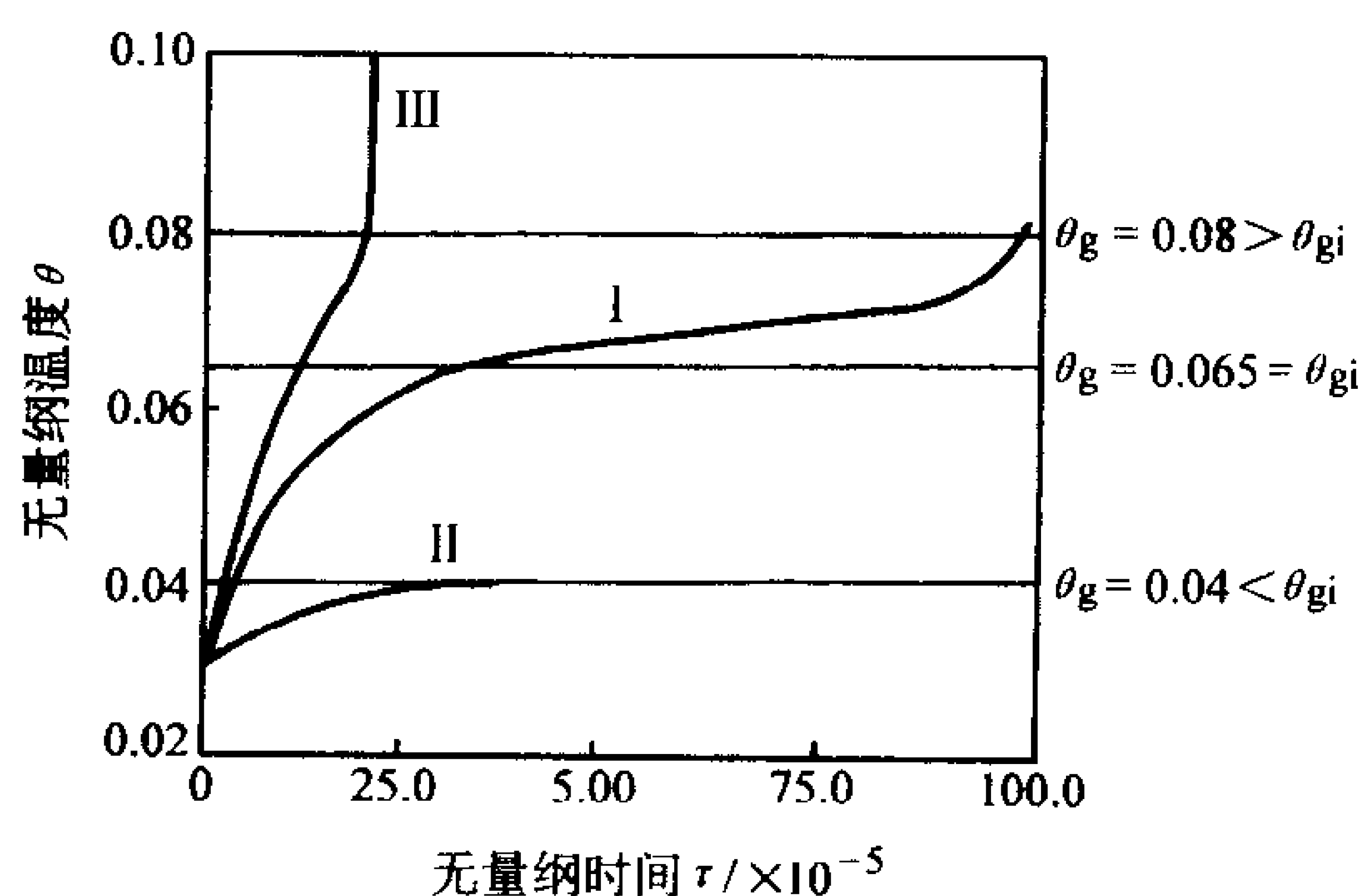


图 2-34　在不同气流的温度下，100μm 颗粒在热气流中的温度随时间变化

曲线Ⅰ—谢苗诺夫着火条件　曲线Ⅱ—无着火　曲线Ⅲ—$d^2T/d\tau^2=0$ 但 $dT/d\tau>0$

图 2-34 所示中的曲线Ⅱ，满足 $dT/dt=0$，但 $d^2T/dt^2\neq 0$，相当于一冷煤粒投入温度低于 T_i 的空气中，未能着火，最后停留在一个较低水平的平衡之中。而曲线Ⅲ，

相当于冷煤粒投入温度高于 T_i 的空气中，即通常的热点火工况。此时，环境温度远高于着火温度，$Q_2<0$，$Q=Q_1-Q_2>0$ 恒定，即 $dT/dt>0$，着火显然成立。一般地可定义温度曲线的转折点。即 $d^2T/dt^2=0$ 的点为着火点，此点的温度为着火温度。由此，着火条件应为

$$\frac{dT}{dt}\geqslant 0 \tag{2-112}$$

$$\frac{d^2T}{dt^2}=0 \tag{2-113}$$

该转折点实际上就是在各种具体加热条件下煤的着火温度。据此可以设计各种试验方法来确定着火温度，并能较容易测量到煤的着火温度，但也必须注意到正是这一点使着火温度随试验条件而相异，而且缺少可靠的可比性。因此，在使用着火温度数据时，必须注意其试验条件。对于煤粒，尚在单颗粒的燃烧试验中，通过记录煤粒的升温历程，就可用在曲线上找到一转折点，从而确定着火温度。

以上对均温均质系统是有效的着火判据，但实际情况远比上述的情况复杂。例如，单颗粒煤在升温过程中，周围存在温度分布与浓度分布，如果发生挥发分的均相着火，着火点的确定就不是这样简单地用前面的谢苗诺夫判据。对于各种实际的研究过程中，人们采用了各种不同的试验手段，也采用不同的着火判据。下面将各种着火判据归纳如下：

1）**谢苗诺夫判据**。这是最常用的判据，即式（2-112）和式（2-113）所确定的判据，如文献所进行对煤粉群着火时的着火温度的判别，采用的是这一方法。

2）**绝热判据**（范特霍夫判据）。对于点火时，用 $dT/dt=0$ 即当在可燃质温度场中的温度梯度由于可燃物的燃烧出现 $dT/dt=0$，即燃烧释放的热量在局部“积累”而无法传出时，即为出现爆燃现象。

3）**煤总体质量消耗率跃迁判据**。当煤的质量消耗率发生突变，使反应状态由动力控制转变为扩散控制时，该转折点即为着火点，该判据对于同时考虑多相反应和均相反应的着火模型时很方便，可以避免上述方法带来的实质上的困难，如文献所示的着火机理研究中采用了此法。

4）**气体可燃物浓度判据**。混合可燃气体的浓度 f_{mix} 与高温混合气体可燃浓度极限 f_{min}' 时，达到着火。从这个定义看出，这个判据用于均相着火。

5）**恒温壁面系统超温判据**，即 $T_g>T_w$，当气流温度高于当地壁面温度时，气流将放热给壁面，定义此点为着火点，该判据相当于 $Q_1>Q_2$，在一维着火试验中，常用此判别方法。

6）**闪光法**。随着光学检测系统的完善，现代燃烧研究利用燃烧发光这一本

质而采用出现“闪光”作为着火的判据已经成为着火的主要判据之一，特别是在高强度高速加热条件下的着火研究，更是必须用光学方法才可能进行精确测量，如激光点火的研究中。

7）其他，判断着火的方法除了上面几种，还有如爆炸法、以群体发生爆炸作为着火点，还有压力突升法，以容器内可燃物压力突升为着火判据等等。

2.5.2 煤的着火模式

应该说早期的研究都认为煤的着火总是在气相中发生，即煤粒加热后，释放出的挥发分与空气中的氧混合后，在一定条件下着火，然后迅速燃尽，挥发分燃烧产生的热量使残留炭骸被加热，达到炭骸的着火温度后，炭骸才开始燃烧直至燃尽。

霍华德（Howard）等首先从实验中推出上述结论并不全部适用。他们对100μm的烟煤颗粒的着火研究，发现着火是在表面上进行，而挥发分的大量析出在可见火焰峰面后30～40ms才发生的。后来，托马斯（Thomas）等用高速摄影方法对气流中的褐煤粒的着火作了仔细观察，表明对于1000μm这样大的颗粒似存在非均相着火。后来，采用准稳态着火理论假设表面着火使结果和实验更相符合，进一步证明褐煤、无烟煤和烟煤粒都存在非均相着火。

但对暴露在振动的热氧气中的煤粒的着火进行的研究，在对着火后的煤粒的结构及对着火温度与临界温度（相应最大挥发分析出率时的温度）进行分析，则认为这些试验的结果是气相均相中发生着火的。在后来的试验中加入一些阻燃剂，阻燃剂显然抑制了气相反应，并表明阻燃剂对着火温度没有影响。据此，开始认为可能着火发生在煤粒的表面。而韦克（Wicke）在这一点上有不同的观点，这种阻燃剂覆盖了煤的反应活性表面而影响非均相反应动力学，也可能导致表面着火温度的变化。

霍华德指出存在一个一定的颗粒临界尺寸，此处火焰固定颗粒表面上，这个事实表明对于小于这一尺寸的颗粒，就不会存在气相燃烧。通过将斯泊尔丁用于反向射流扩散火焰的理论扩展到煤粒和液滴的火焰的气相灭火过程的研究，获得了一个临界的尺寸，这临界尺寸是在火焰建立后的灭火的条件下得到的，但这也不导致在着火前决定气相着火发生的条件。

目前，这两种煤粒的着火机理已为人们所普遍接受，在一特定条件下，究竟出现何种着火方式，则取决于颗粒表面的加热和挥发分释放速率的相对大小。若颗粒表面加热速率高于颗粒整体热解速率，着火发生在颗粒表面，称之为**非均相着火**。反之，着火则发生在颗粒周围的气体边界层中，称之为**均相着火**。

20世纪70年代中，云特根（Juntgen）等人用电加热栅网的方法详细考察

了煤粒的着火过程及着火方式随直径及加热速率转变的条件，给出了一种典型的烟煤的着火模式图谱，如图 2-35 所示图中将由挥发分火焰直接引燃炭骸的着火方式称为**联合着火方式**。由图可见，在低加热速率（<10K/s）下，小颗粒煤粉（<100μm）以非均相方式着火，而大颗粒煤粉或煤粒（>100μm）则以均相方式着火。随着加热速率的升高，它们均向联合着火方式转变；直至加热速率达到 10^3K/s 以上时，联合着火即成为惟一可能的着火方式。

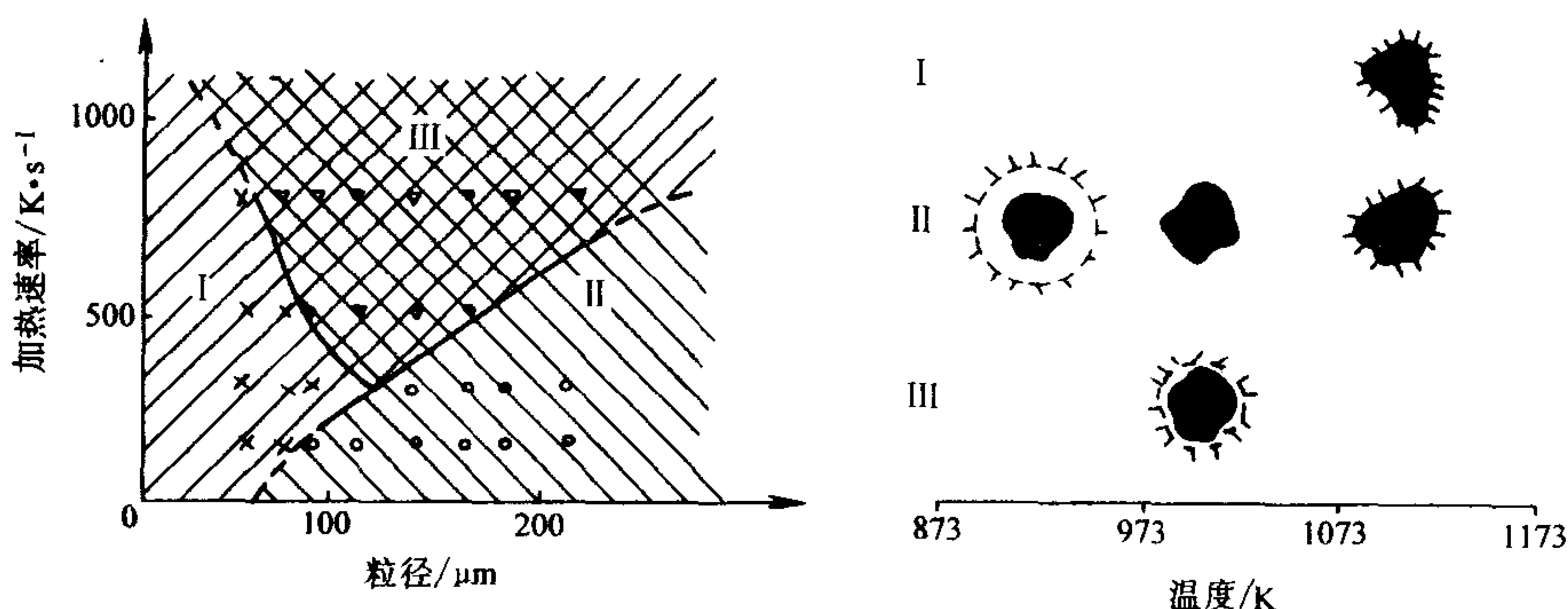


图 2-35 煤粉着火方式图谱

Ⅰ—多相着火 Ⅱ—均相着火 Ⅲ—联合着火

云特根着火图谱问世后，对于这一图谱的解释及定量预报并没有很好得到解决。1989 年埃森海（Essenhigh）在他的著名综述中，明确地将对这一图谱的定量预报列为这一领域的一项重要研究目标。

2.5.2.1 均相着火模型

所谓**均相着火**，是指煤粒升温时，析出挥发分，挥发分在空间达到一定的浓度和温度时，发生着火。由于都是气相反应，故称之为均相着火模型。均相着火的思想，最早提出时未作定量的分析，后来通过火焰层近似，提出了完整的均相着火模型。火焰层近似类似于油滴燃烧中的薄膜理论，认为反应只在离煤粒一定距离的薄层中进行，而在煤粒表面至反应层之间，反应是冻结的。模型示意图大致如图 2-36 所示。该模型以绝热条件即 $dT/dt=0$ 为着火判据。

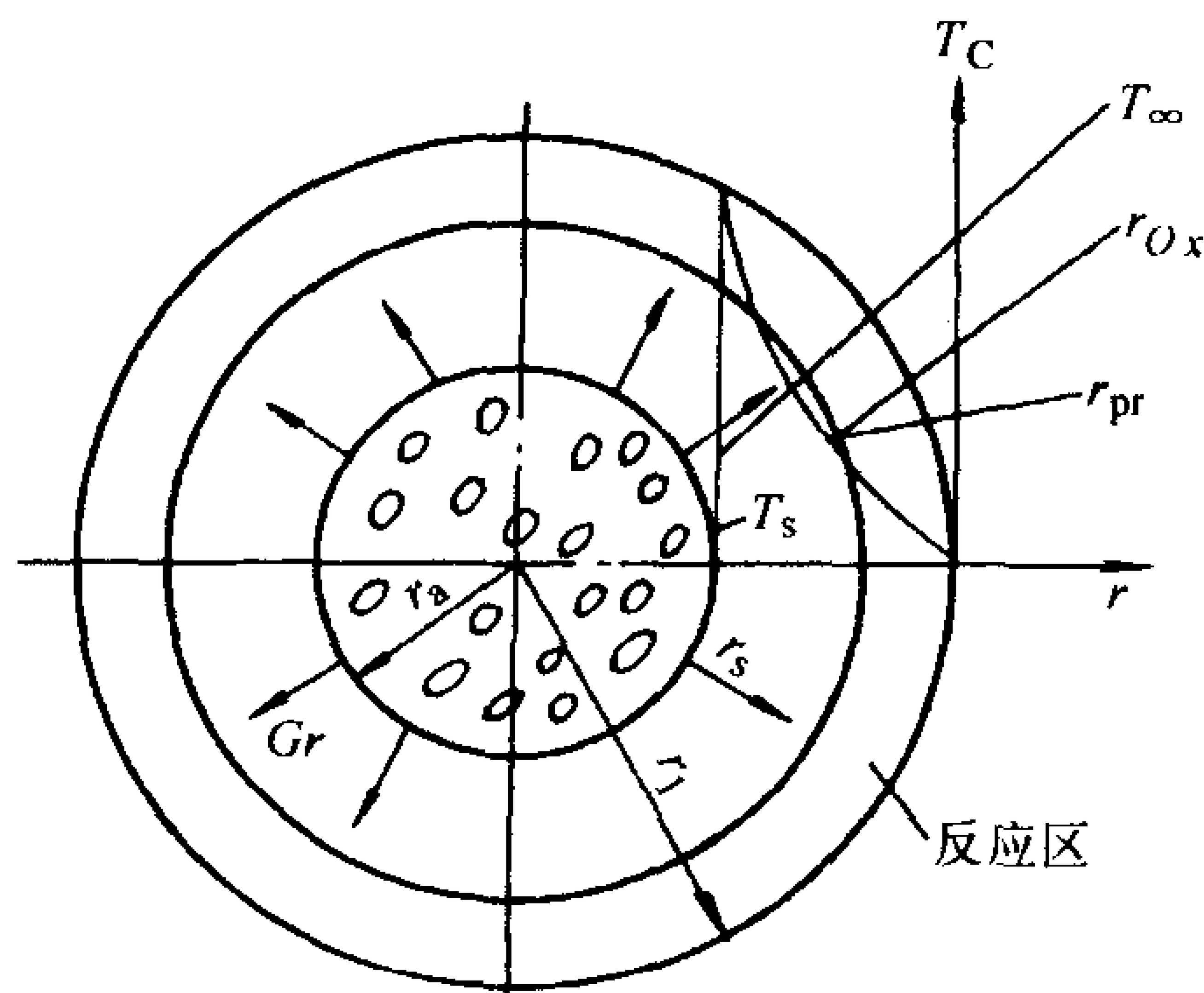


图 2-36 火焰层近似模型

均相着火模型被认为是煤的惟一的着火机理而被长期广泛地采用，时至今日，有的研究者依然应用它来确定着火

的条件。该模型所预测的结果与单颗粒实验是一致的，如随着挥发分的含量增加，着火温度降低；随粒径增大，着火温度也降低。但火焰层近似的均相着火模型对氧含量温度的关系的预测与实际情况是矛盾的，随氧含量的升高，着火温度也是升高的。另外，由于火焰层近似，相当于着火发生于纯扩散燃烧状态，这显然过高地估计了着火温度，与实验值差别较大。

2.5.2.2　多相着火模型

煤多相着火的思想早在 1912 年就由惠勒（Wheeler）提出了，但多相着火的模型还是由霍华德等提出的。他们指出，煤的着火不一定是由挥发分先着火燃烧，然后引燃整个颗粒，有时是在煤表面上直接着火，整个煤粒包括挥发分和焦炭同时以固相形式反应。文章利用油滴燃烧模型，分析出维持均相着火需要一定的挥发分含量，低于这一最低含量，就会直接在表面燃烧，即发生多相反应。将这一极限值置换成临界直径，此直径为 28μm，即低于 28μm 时必然发生多相着火。这一分析与实验值相近，实验表明直径 15μm 的煤粉其着火方式是多相的。

多相着火模型所采用的一般为谢苗诺夫热力着火理论，着火温度可通过求解温度曲线的临界点或转折点而得到。现行工程应用中所使用的煤的着火温度，均是按照热力着火理论求得的煤粒多相着火温度，但在机理分析中，极少见到其他多相着火的理论分析。大量考虑焦炭表面氧化的挥发分着火模型，其实质是均相模型，即使忽略挥发分的空间燃烧，表面反应依然是焦炭的反应，这与煤整体的表面燃烧是不同的。大量的研究者只承认表面的多相反应，如 $2C+O_2 \rightarrow 2CO$，$C+CO_2 \rightarrow 2CO$，却不考虑多相着火。

多相着火模型一开始就正确预测了各种因素对着火的影响，尤其对氧含量，多相着火模型是氧含量升高，着火温度降低，如图 2-37。

大量实验表明，在快速加热，小颗粒等情况下，倾向于多相着火。

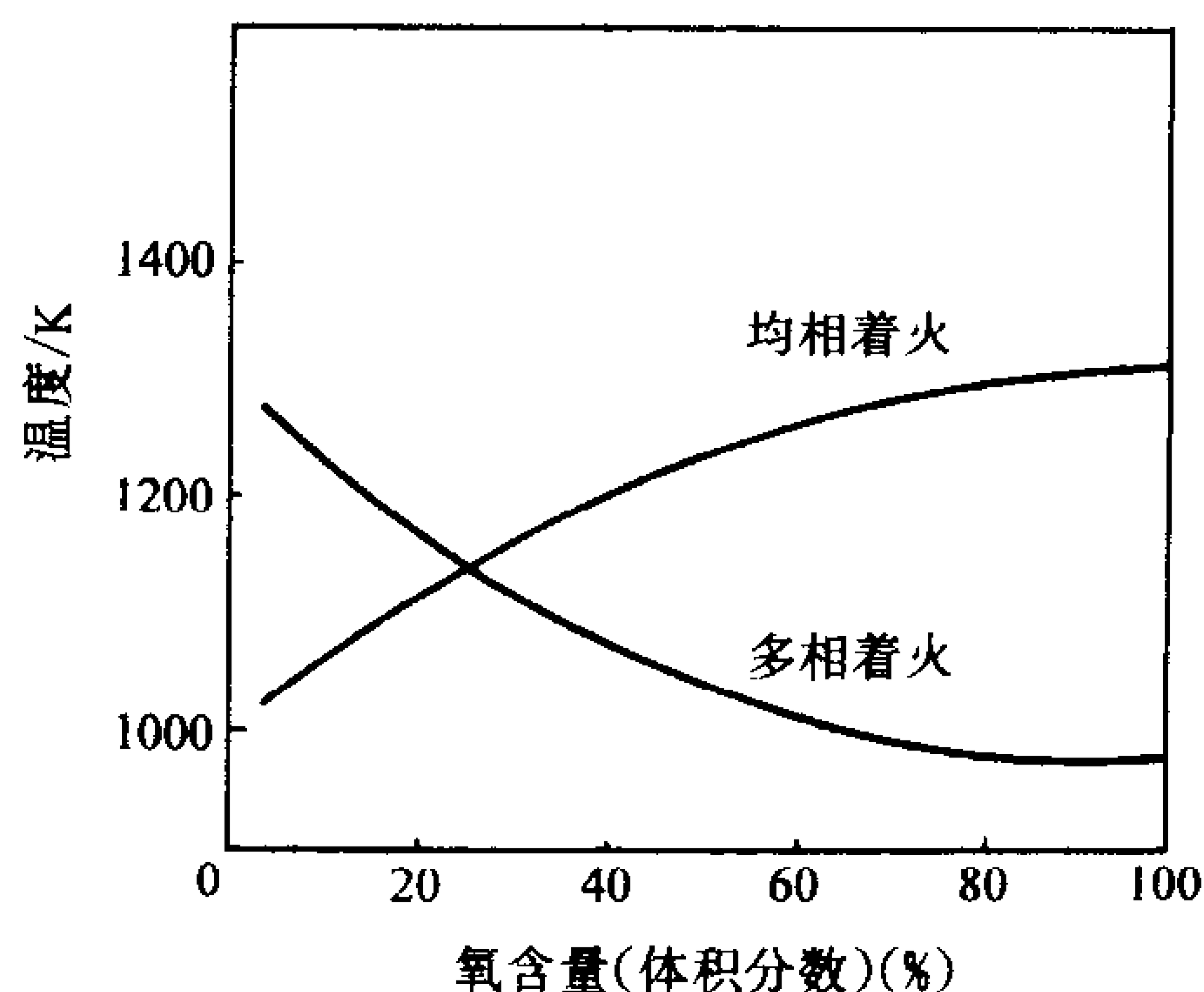


图 2-37　火焰层模型与多相模型对氧含量和着火温度的预测

2.5.2.3　均相－多相联合着火模型

云特根通过实验指出，在有的情况下，均相着火与多相着火同时存在，并给出了一种典型烟煤煤粉的着火方式图谱，如图 2-35 所示。图中将由挥发分火焰直接引燃炭的着火方式称之为**联合着火方式**。由图可见，在低加热速率或煤粒（100μm）以均相方式着火，随加热速率的升高，这两种联合着火即成为惟一可能的一种着火方式。

由于联合模型中存在两步着火，从数学上考虑联合着火方式还缺乏统一标准。在均相模型中，就已考虑了表面反应，称为**完全模型**。并分别在挥发分燃烧为零，表面氧化为零，以及两者均考虑的情况下进行了计算。得到了不同的着火点，其趋势与实验结果是一致的。在完全模型中，经计算，发现有两个质量消耗率突升点，如图2-38所示。前一个在795K处，实际上是表面氧化所致，并未发生从动力反应到扩散反应的转折，后一个点在975K处，是挥发分燃烧所致。是动力反应到扩散反应的转折，是着火点，并以气温为着火温度。因此，按照这一计算结果，在同时存在均相和多相着火的联合着火中，是先由表面氧化导致均相燃烧，并使总的着火温度比单一均相时低，如图2-38所示。着火的顺序显然与云特根所描述的联合着火方式的顺序相反。由此可见，联合着火的机理与数学描述，都还有待于进一步认识和完善。

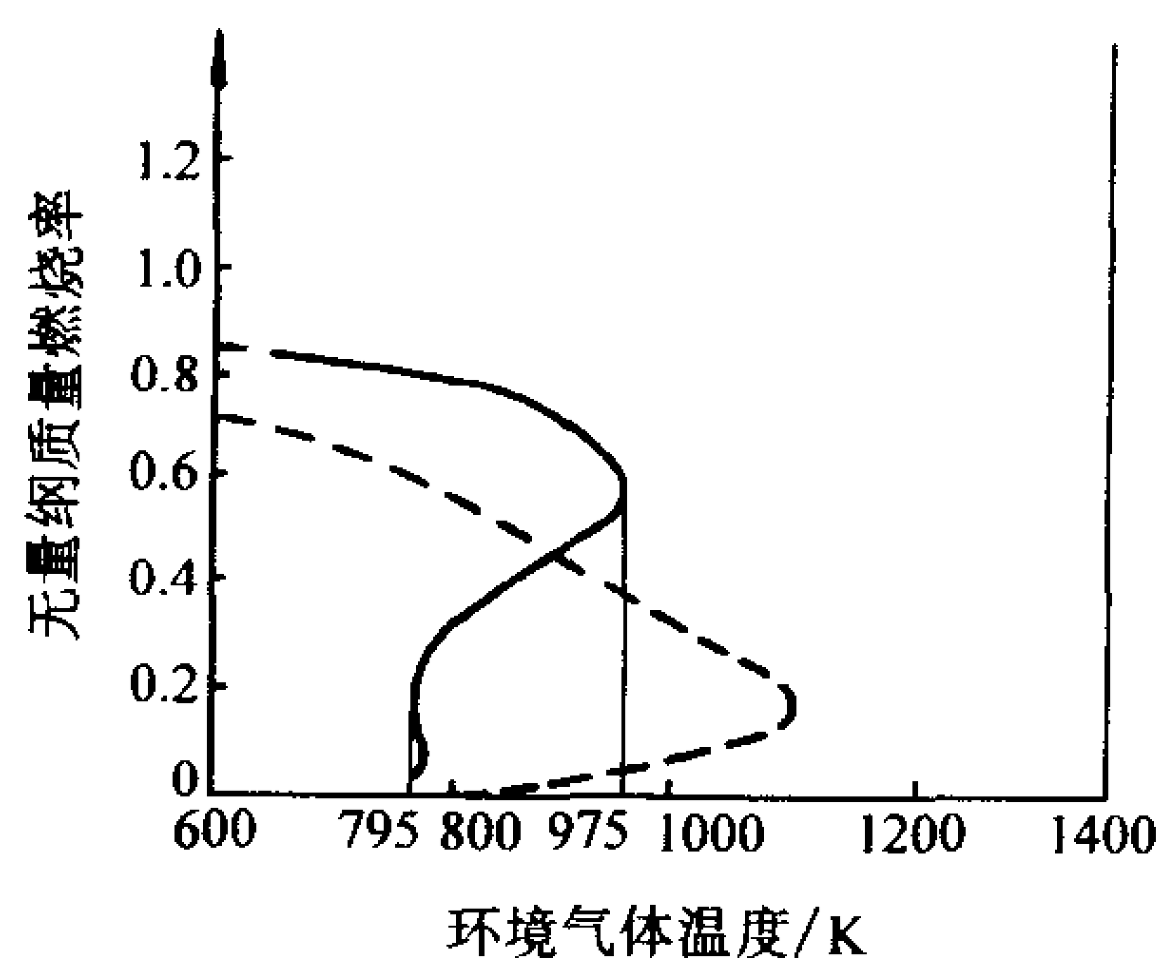


图2-38　100μm颗粒在空气中燃烧的质量曲线
“——”—空间反应加表面氧化
“－－－”—空间反应

章明川教授和徐旭常院士专门对煤粉颗粒着火模式进行了研究，在他们文献所述的均相着火温度计算方法的基础上，直接利用了可燃气体着火温度极限的概念，建立了适用于工程应用的另一类型的煤粉均相数学模型。其要点是：*煤粉颗粒由于热解及表面氧化反应产生可燃的挥发物质及氧化反应一次产物CO，这些气态的反应产物以扩散方式离开颗粒表面，并在其边界层内建立起一定的浓度梯度*。应用可燃气体混合物可燃浓度极限的概念，可以合理地假定当颗粒表面的可燃气体混合物浓度低于其可燃物浓度极限下限时，边界层内可燃气体的氧化反应可以忽略；而当这些可燃气体混合物的浓度达到其可燃浓度极限下限，且温度达到瞬时着火温度时，所积累的可燃气体被点燃，并在颗粒表面附近迅速燃尽，这些可燃气体的燃烧反应效应使颗粒温度升高，其结果使热解及表面氧化反应速率进一步提高。*由于可燃气体被点燃而引起的反应并自加速的过程即为***煤粉颗粒的均相反应**。对于碳粒的非均相着火，采用谢苗诺夫的热力着火理论为基础提出了一种称为移

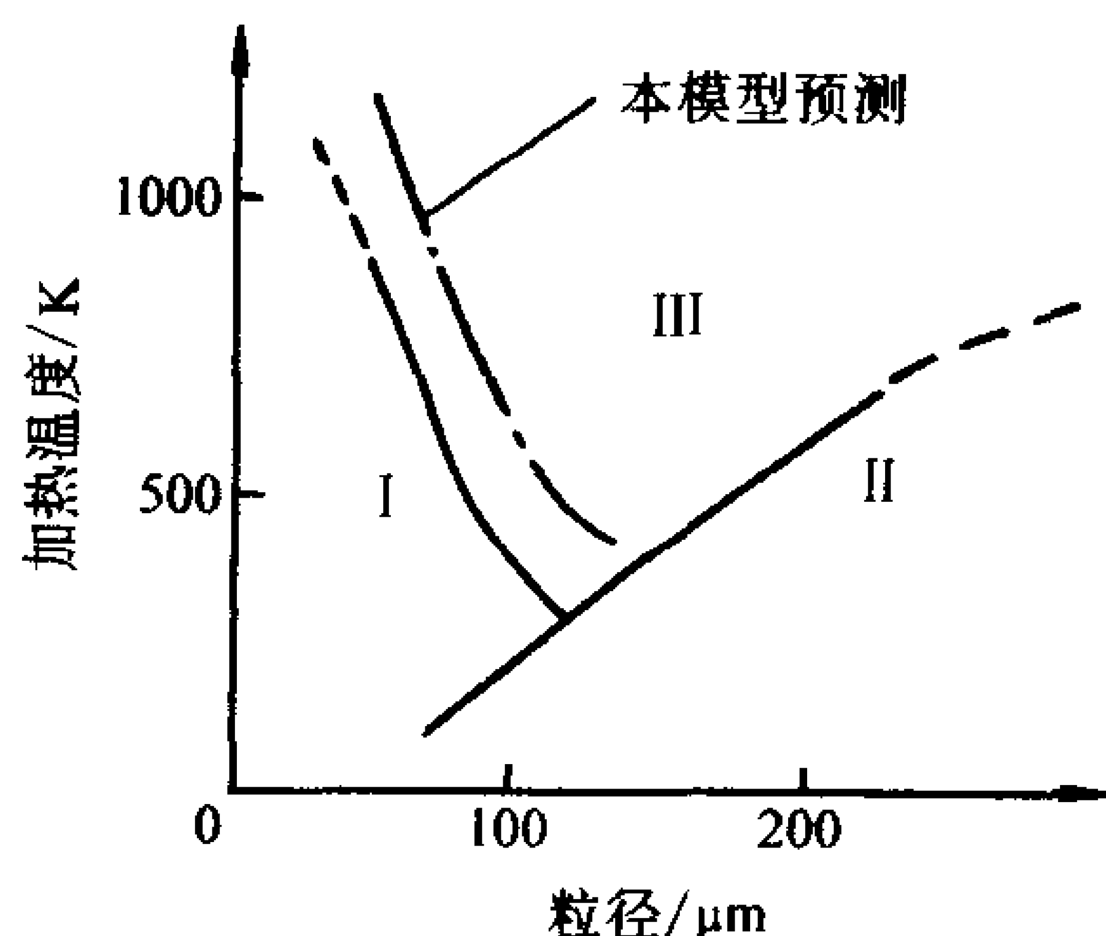


图2-39　临界转变直径TRD随加热速率的变化-模型预报与云特根着火图谱的比较
Ⅰ—多相着火　Ⅱ—均相着火　Ⅲ—联合着火

动火焰峰面的碳粒燃烧的理论模型。在此基础上，他们进行了计算，模型预测的结果如图 2-39 所示，从图中可以看出，这一预报结果很好地解释了云特根给出的典型的着火方式图谱的左半部分。由于该模型对热解过程的处理没有考虑颗粒内部导热扩散的影响，以致在大粒径范围内的预测能力是有限的，但对于一般煤粉燃烧已经足够。

2.5.3 谢苗诺夫热力着火理论用于碳粒着火的分析

根据谢苗诺夫热力着火理论，可以认为当燃料颗粒由于化学反应所产生的热量大于燃料颗粒通过对流辐射等方式散给周围空气的热量时，燃料颗粒才能着火，下面以纯碳粒子作为例子来讨论。

在一定温度下，氧与碳表面产生化学反应，设反应为一级。同时不考虑碳中毛细孔内部反应的影响，此时，由式（2-3），与碳粒反应氧浓度消耗的速率为：

$$w = kc_f = k_0 e^{-E_a/RT} c_f \tag{2-114}$$

其中，c_f 必然比周围空气的氧浓度 c_0 来得低，这样就导致氧气不断从周围向碳粒表面扩散，其扩散的速率为 g

$$g = \beta(c_0 - c_f) \tag{2-115}$$

式中　β——物质交换系数。

当燃烧反应稳定时，通过碳表面上边界层的氧气扩散速率应等于氧在碳表面上反应消耗的速率，即

$$g = w$$

从式（2-114）、式（2-115）中消去 c_f，可得

$$w = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}} c_0 \tag{2-116}$$

这说明碳的燃烧可分为三种工况：

1）**动力燃烧工况**：动力燃烧工况发生在低温区域。由于在低温区域化学反应速率很低，在碳表面上氧的消耗速率很慢。碳表面附近的氧浓度不会有显著的降低，即 c_f 接近 c_0，如图 2-52 中曲线所示，燃烧反应单纯受化学阻力的控制，燃烧速度可以认为完全取决于化学反应速率。在这种情况下可以看作对流物质交换系数 $\beta \to \infty$，于是式（2-116）简化成

$$w = kc_0 = k_0 e^{-E_a/RT} c_0 \tag{2-117}$$

由式（2-117）可知，反应速率急剧地随温度成超越函数关系变化，如图 2-40 的曲线 1 所示。此时流体力学因素对燃烧速度没有影响，提高温度是强化燃烧的有效办法。

2）**扩散燃烧工况**：扩散燃烧工况发生在高温区域，由于在高温区域，化学

反应速率很高，在碳表面上氧的消耗速率很快，碳表面附近的氧浓度接近于零，即 $c_f \to 0$，如图2-40曲线2所示。此时燃烧反应完全受扩散阻力的控制。整个过程速度取决于氧向碳表面的扩散速率，在这种情况下可以看作化学反应速率常数 $k \to \infty$，因而式（2-116）可简化成

$$w \approx \beta c_0 \tag{2-118}$$

在给定 c_0 下，反应速率随风速 w 增加、碳粒尺寸 d 减少、β 增加而增加，如图2-40所示。强化燃烧，必须提高风速，加强碳粒和氧气的混合强度。

3）**过渡燃烧工况**：在过渡燃烧工况下，氧的扩散速率与碳粒的反应速率较为接近，即 k 值与 β 值相比都不能忽视，燃烧反应同时受化学及扩散阻力的控制，此时碳表面附近的氧浓度 c_f 大于0而小于 c_0，如图2-40曲线3所示。如果提高气流速度或减小碳粒尺寸，都可以提高氧的扩散速率，使其实际的燃烧速度接近于在该温度工况下由化学反应速率所决定的可能达到的燃烧速度。因而使总的燃烧过程移向动力燃烧区域的一边。与此相反，如果提高反应系统的温度，由于化学反应速率的急剧增高，而使总的燃烧过程移向扩散燃烧区域的一边。所以，过渡燃烧工况是最一般的燃烧工况，而动力燃烧与扩散燃烧无非是过渡燃烧的两极限工况。因此只有把关于燃烧过程的流体力学因素和化学动力学因素结合起来加以分析，才能作出燃烧过程实际情况的结论，此时反应速率应以式（2-116）来表示，图2-41中曲线3亦即表示这种燃烧工况。

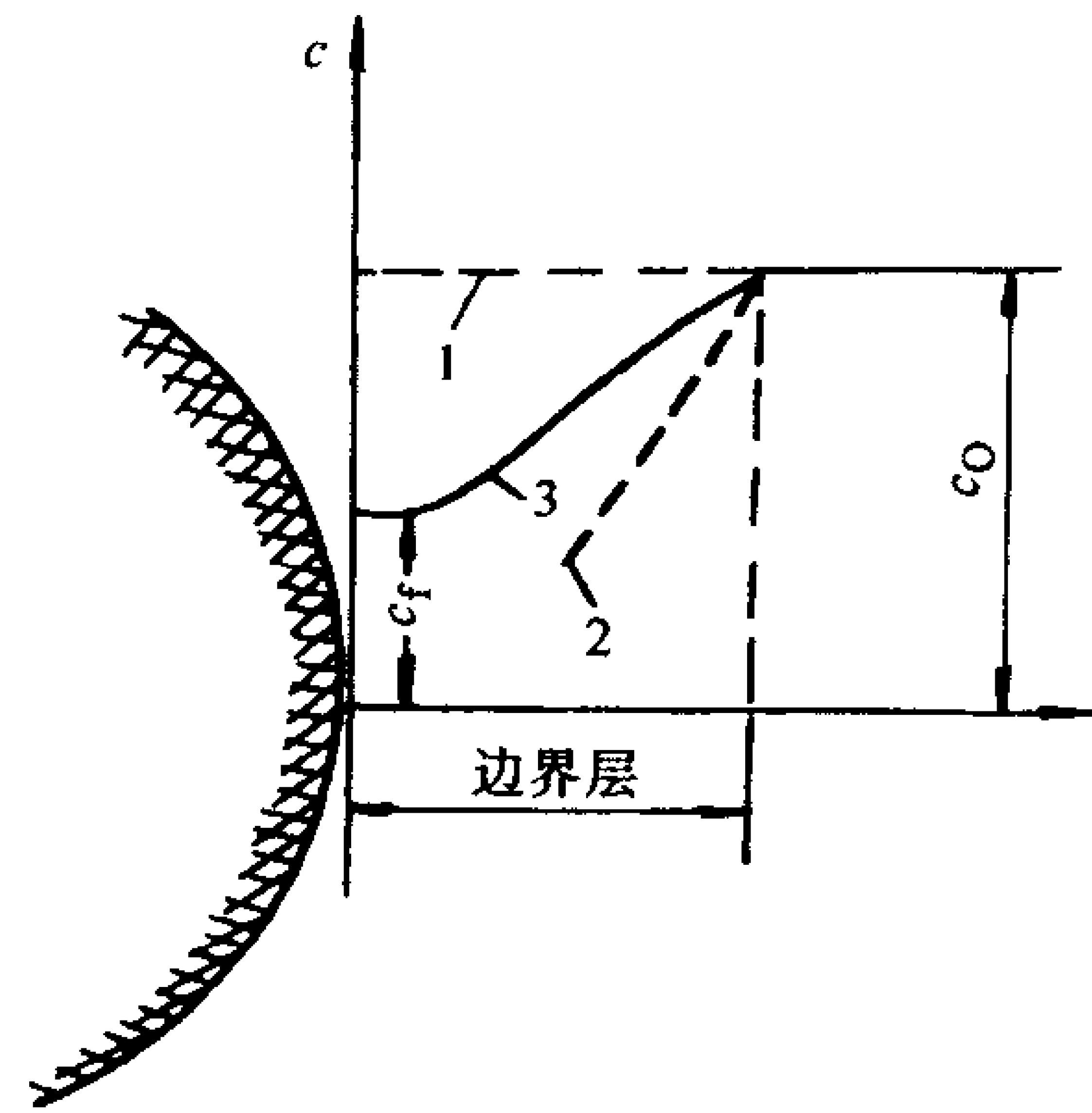


图2-40 多相燃烧时边界层中反应气体浓度分布

1—动力燃烧 2—扩散燃烧 3—中间状态

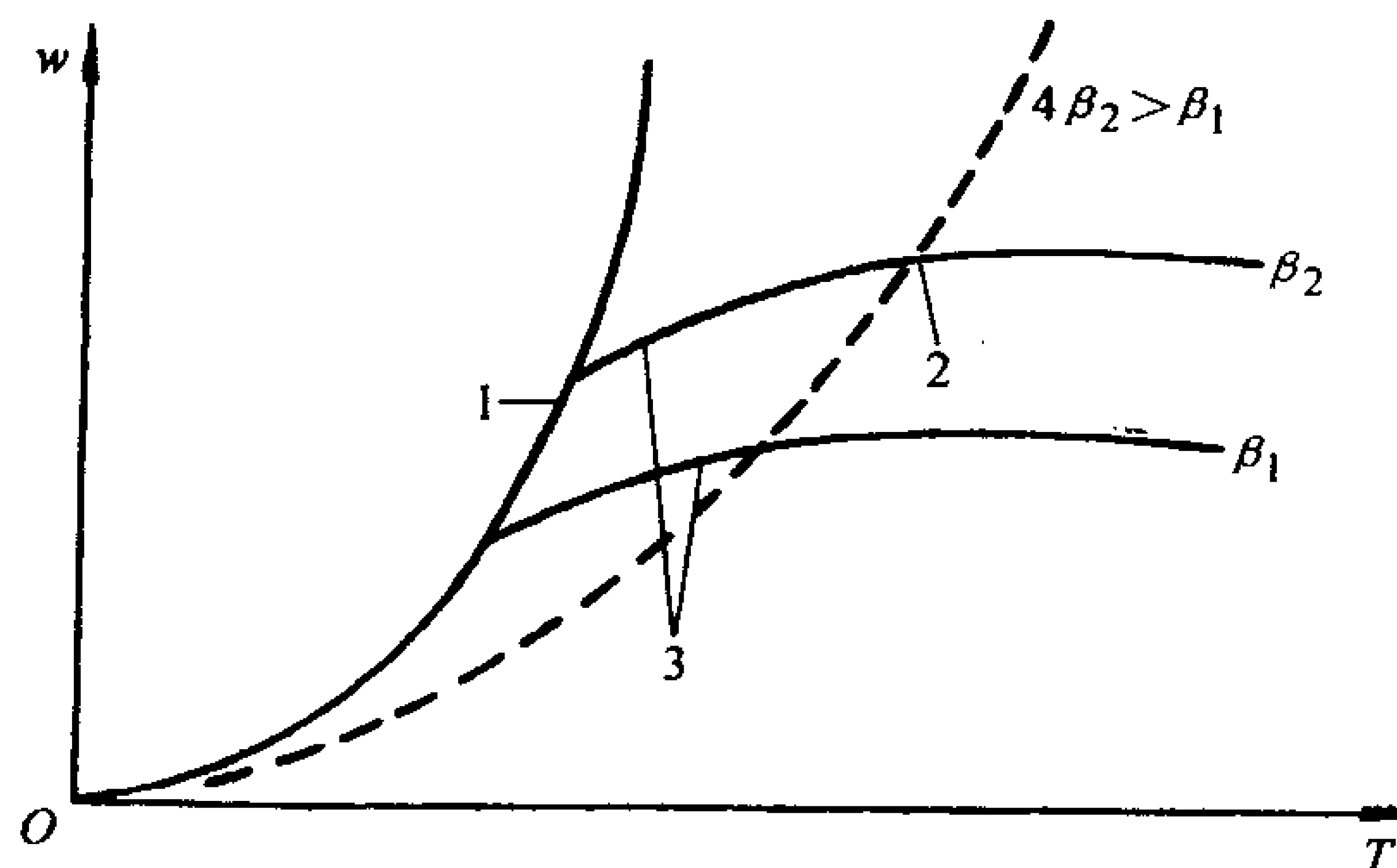


图2-41 燃烧工况与系统温度的关系

1—动力工况 2—扩散工况 3—过渡工况 4—过渡工况与扩散工况的分界线

从上述分析可知，不同的燃烧工况取决于不同的 c_f/c_O 比值，亦即取决于化学反应能力与物质扩散能力之比，如以化学反应速率常数 k 表示化学反应能力，物质交换系数 β 表示物质扩散能力，则两者之比称为谢苗诺夫准则 S_m，即

$$S_m = \frac{\beta}{k} \tag{2-119}$$

可以用 S_m 值来表示燃烧工况。

通常认为，三种工况的大体分界线如表 2-4。

表 2-4　碳粒燃烧工况表

	动力工况	过渡工况	扩散工况
c_f/c_O	>0.9	0.1～0.9	<0.1
谢苗诺夫准则 S_m	>9.0	0.11～9.0	<0.11

如果碳粒的燃烧速度是以单位时间内每单位碳粒反应表面积上所消耗碳的质量（单位为 kg）来表示，则应把式（2-116）换算成碳的燃烧速度，如令 μ 表示单位时间内每燃烧 1kg 氧所烧掉的碳质量，则很明显，如 $C+O_2 \rightarrow CO_2$，则 $\mu = 0.375 \frac{\text{kg（碳）}}{\text{kg（氧）}}$，如完全形成 CO，即 $2C+O_2 \rightarrow 2CO$，则 $\mu = 0.75 \frac{\text{kg（碳）}}{\text{kg（氧）}}$，实际碳的燃烧过程在 $\mu = 0.375 \sim 0.75 \frac{\text{kg（碳）}}{\text{kg（氧）}}$之间，设 K_S^C代表碳的比燃烧速度（单位为：$kg/m^2 \cdot s$），则式（2-116）变成

$$K_S^C = \frac{\mu}{\dfrac{1}{k_0 e^{-E_a/RT}} + \dfrac{1}{\beta}} c_O^n \tag{2-120}$$

当碳粒落入温度 T_0 的周围介质中，当 T_0 足够高时，开始产生化学反应，周围空间氧浓度 c_O 可用其他容易测量的参数来表示

$$c_O = \frac{p\varphi_{O_2}}{RT_c}$$

式中　φ_{O_2}——氧气的体积分数（%）；

p——周围介质压力；

n——反应级数；

T_c——碳粒燃烧表面温度。

如果知道碳的发热量为 Q_{net}，则 Q_1（单位为：kW/m^2）可写成

$$Q_1 = K_S^C Q_{net} = \varphi \frac{k_0 e^{-E_a/RT}\beta}{k_0 e^{-E_a/RT} + \beta}\left(\frac{p_{O_2}}{RT_c}\right)^n Q_{net} \tag{2-121}$$

与此同时，碳粒不断向周围散热，设散热主要通过对流和辐射方式，则 Q_2 可写成

$$Q_2 = \alpha(T_c - T_O) + \varepsilon\sigma_O(T_c^4 - T_O{}^4) \tag{2-122}$$

式中 α——表面传热系数。如果认为热质交换的机理相同时，可以把 α 和扩散系数 β 通过努塞尔特热准则 Nu 和扩散准则 Nu_d 联系起来

$$\beta = \frac{D}{\lambda}\alpha \tag{2-123}$$

式中 D、λ——分别为分子扩散系数和热导率；

ε——煤粉和包壳所组成的相对黑度；

σ_0——斯忒藩-玻耳兹曼常数。

$$\sigma_0 = 5.7\times10^{-11}\text{kW/(m}^2\cdot\text{K}^4)$$

把上述结果代入临界着火条件式（2-105）及式（2-106）。此时，T_c 变为碳粒表面的着火温度 T_i，经过不复杂的微分整理，最后可得固体碳粒的临界着火条件表达式

$$\varphi\frac{k_0 e^{-E_a/RT_i}\frac{D}{\lambda}\alpha}{k_0 e^{-E_a/RT_i}+\frac{D}{\lambda}\alpha}\left(\frac{p_{O_2}}{RT_i}\right)^n Q_{net} = \alpha(T_i - T_0) + \varepsilon\sigma_0(T_i^4 - T_0^4) \tag{2-124}$$

$$\varphi\frac{k_0 e^{-E_a/RT_i}\frac{D}{\lambda}\alpha}{k_0 e^{-E_a/RT_i}+\frac{D}{\lambda}\alpha}\left(\alpha\frac{p_{O_2}}{RT_i}\right)^n\left[\frac{\frac{E_a}{RT_i^2}\frac{D}{\lambda}\alpha - \frac{n}{T_i}k_0 e^{-E_a/RT_i}\frac{n}{T_i}\frac{D}{\lambda}\alpha}{k_0 e^{-E_a/RT_i}+\frac{D}{\lambda}\alpha}\right]Q_{net} = \alpha + 4\varepsilon\sigma_0 T_i^3 \tag{2-125}$$

这里，用 T_i 表示满足上述临界条件时的着火温度，可以清楚地看出和均相可燃混合物一样，碳粒的着火温度并非一物理化学常数，而是随着反应强度和散热强度变化，对于同一种燃料不同的炉内工况其着火温度可以是不同的。要从上述公式准确解出 T_i 是比较困难的，必须进行一些简化，热力着火过程是化学反应由缓慢转变成高速的过程。因此在着火以前，可以假设碳反应是处于动力区，即碳表面氧浓度和周围介质氧浓度是相同的，并且近似保持不变，此时临界着火条件可简化成

$$\varphi k_0 e^{-E_a/RT_i}\left(\frac{p_{O_2}}{RT_i}\right)^n Q_{net} = \alpha(T_i - T_0) + \varepsilon\sigma_0(T_i^4 - T_0^4) \tag{2-126}$$

$$\varphi k_0 e^{-E_a/RT_i}\left(\frac{p_{O_2}}{RT_i}\right)^n\left(\frac{E_a}{RT_i} - \frac{n}{T_i}\right)Q_{net} = \alpha + 4\varepsilon\sigma_0 T_i^3 \tag{2-127}$$

这样，只要知道煤种（即给定活化能 E_a，频率因子 k_0）和炉内介质参数 p、T_0、O_2 等的浓度，就能求得热力着火温度 T_i 及出现热力着火所相应的临界表面传热系数 α。必须指出，由于热力着火理论系建筑在热平衡的基础上。因此，第一，只能适应既有放热过程，又有散热过程的工况，而在锅炉燃烧过程中，煤粒在着火前处于低温状态（此炽热烟气、火炬、炉壁等温度低），在这阶段煤

粒受外界加热（起主要作用）及本身化学反应放热而着火，一般很难出现向外界散热条件，这样受外界加热至着火的工况通常称为强迫着火，因此在讨论时应区分热力着火和强迫着火两种不同的概念。第二，热力着火只考虑热平衡状态的条件，丝毫没有涉及达到平衡状态所需的时间。因此应用热力着火理论不能直接决定燃料着火所需的时间。但是由于热力着火具有比较明确的物理意义，由热力着火所得的一些结论定性上可以解释燃烧技术中一些问题，因而对它进行定性讨论是有意义的。

2.5.4　影响煤粒着火的因素分析

理论分析表明，影响煤粒着火的主要变量包括煤种（挥发分含量、灰分、水分、岩相结构等）、粒径、传热条件、加热速率、氧化剂含量、初始温度、压力等。从物理化学角度讲，主要是来自气体和热颗粒对煤的加热速率，煤的热解速率，气体燃料和氧化剂组分的扩散速率以及热解产物与氧的气相反应速率，下面分别分析这些因素的影响。

2.5.4.1　辐射与对流散热对煤粒着火的影响

从式（2-127）可以计算出不同介质温度下散热对临界着火的影响，图 2-42 所示为碳粒在临界着火状态下对流和辐射散热与介质温度之间的关系。可以发现，在通常应用的炉温范围内对流散热量（Q_d）远大于辐射散热量（Q_r），并且随着炉温的升高对流散热份额就越大。例如当炉温为 800 ℃时，辐射散热量（Q_r）

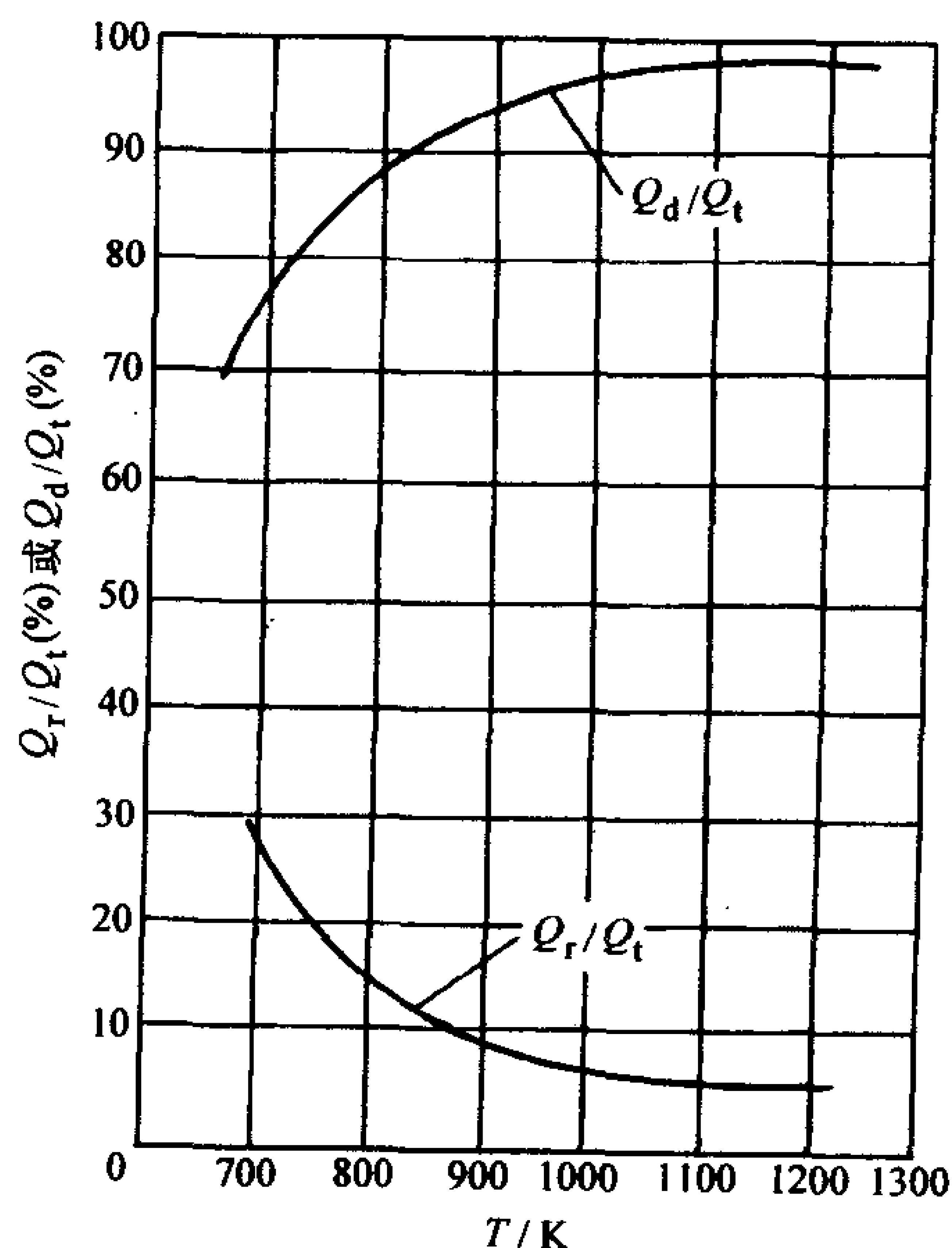


图 2-42　对流及辐射散热与介质温度的关系

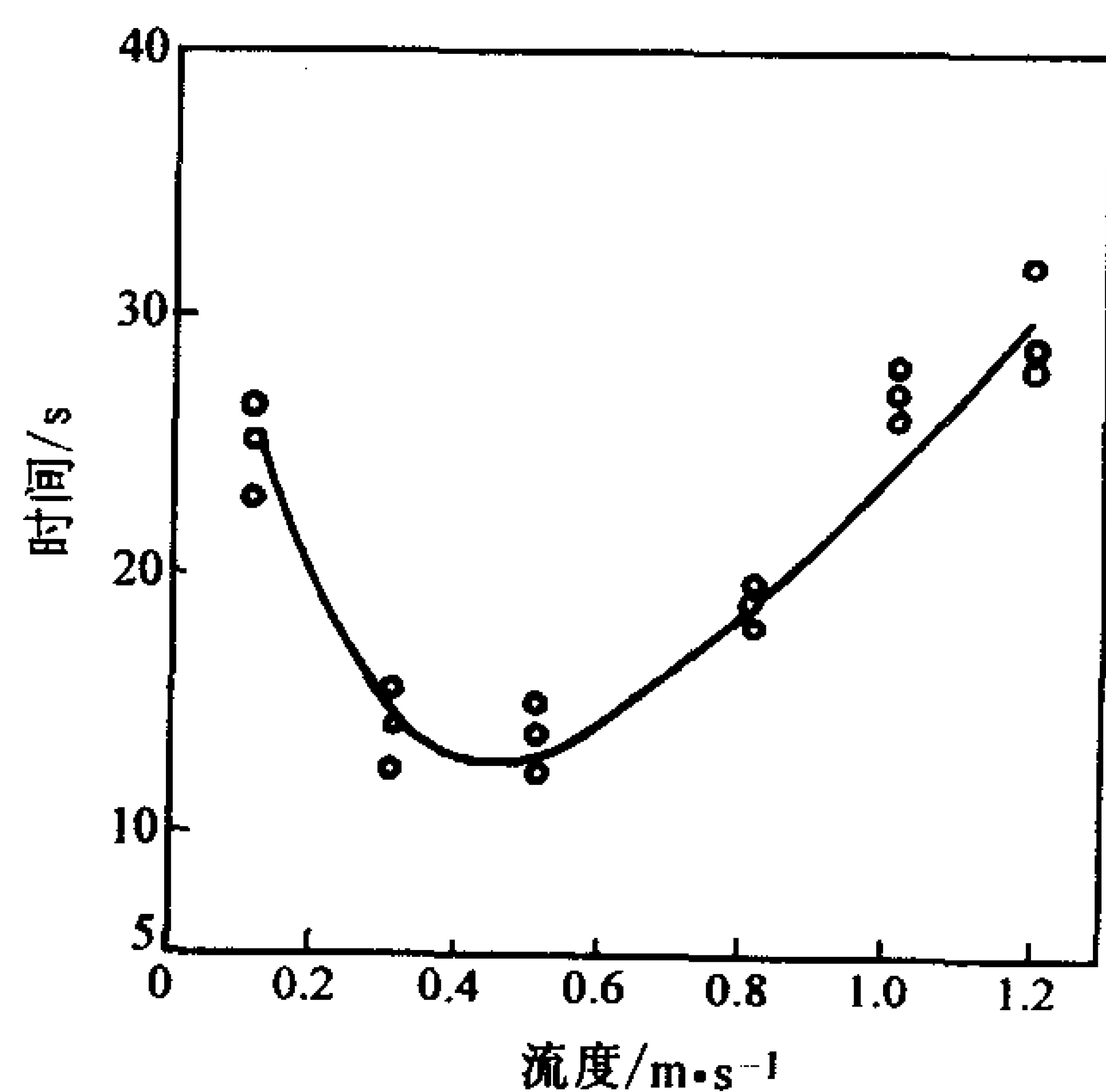


图 2-43　流速对着火延迟时间的影响（$T_\infty = 1000$K，$d = 10$mm，$\varphi_{0,\infty} = 21\%$（体积分数））

占总散热量（Q_t）的5.55%；当炉温至1050℃时，辐射散热量下降至3.5%。因此，作为近似分析有时可把式（2-126）、式（2-127）中辐射项略去，使问题得到简化。

图2-43示出的气流速度对着火延迟时间的影响的实验结果。可以看到存在一个最佳的气流速度（对流散热条件），其着火时间最短，也就是说最易着火，条件是环境温度 T_∞ 为1000K，从式（2-127）可以分析出，当 $T_\infty < T_i$ 时，就是图示状况。如果 $T_\infty > T_i$ 时，不管对流速度多大，在着火前总是环境给颗粒传热利于着火，可能上述结果就不准确，曲线为单调下降的曲线，当然这有待实验的证实。

2.5.4.2　介质温度对煤粒着火的影响

如果在式（2-126）及（2-127）中略去辐射项，两式相除化简可得

$$T_i = \frac{(nRT_0 + E_a) - \sqrt{(nRT_0 + E_a^2) - 4RE_a(1+n)T_0}}{2R(1+n)} \tag{2-128}$$

由于 $E_a \gg nRT_0$，故式（2-128）实际上可写为

$$T_i = A + BT_0 \tag{2-129}$$

系数 A、B 与活化能及反应级数有关。这里可以看出，临界着火温度与介质温度近似成线性关系，在图2-44中示出考虑了辐射散热时临界着火温度随 T_0 的变化规律，和式（2-129）所预料的结果是相近似的。其理由由图2-45清楚看出。当介质温度为 T_0 时，Q_2' 和 Q_1 有一临界着火点 $T_{i,cr}$，当介质温度升至 T_0'' 时，

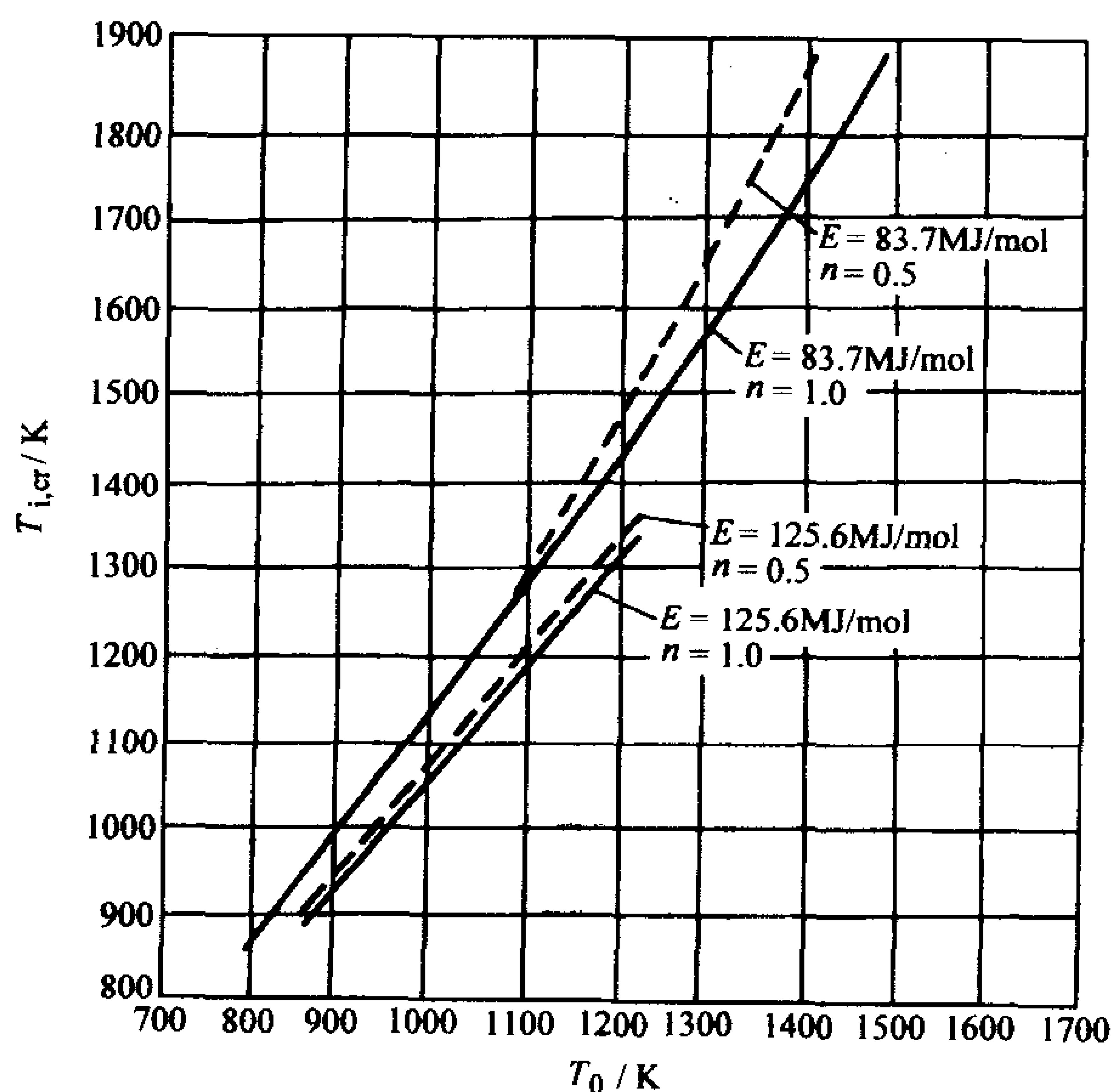


图2-44　碳粒临界着火温度与介质温度的关系

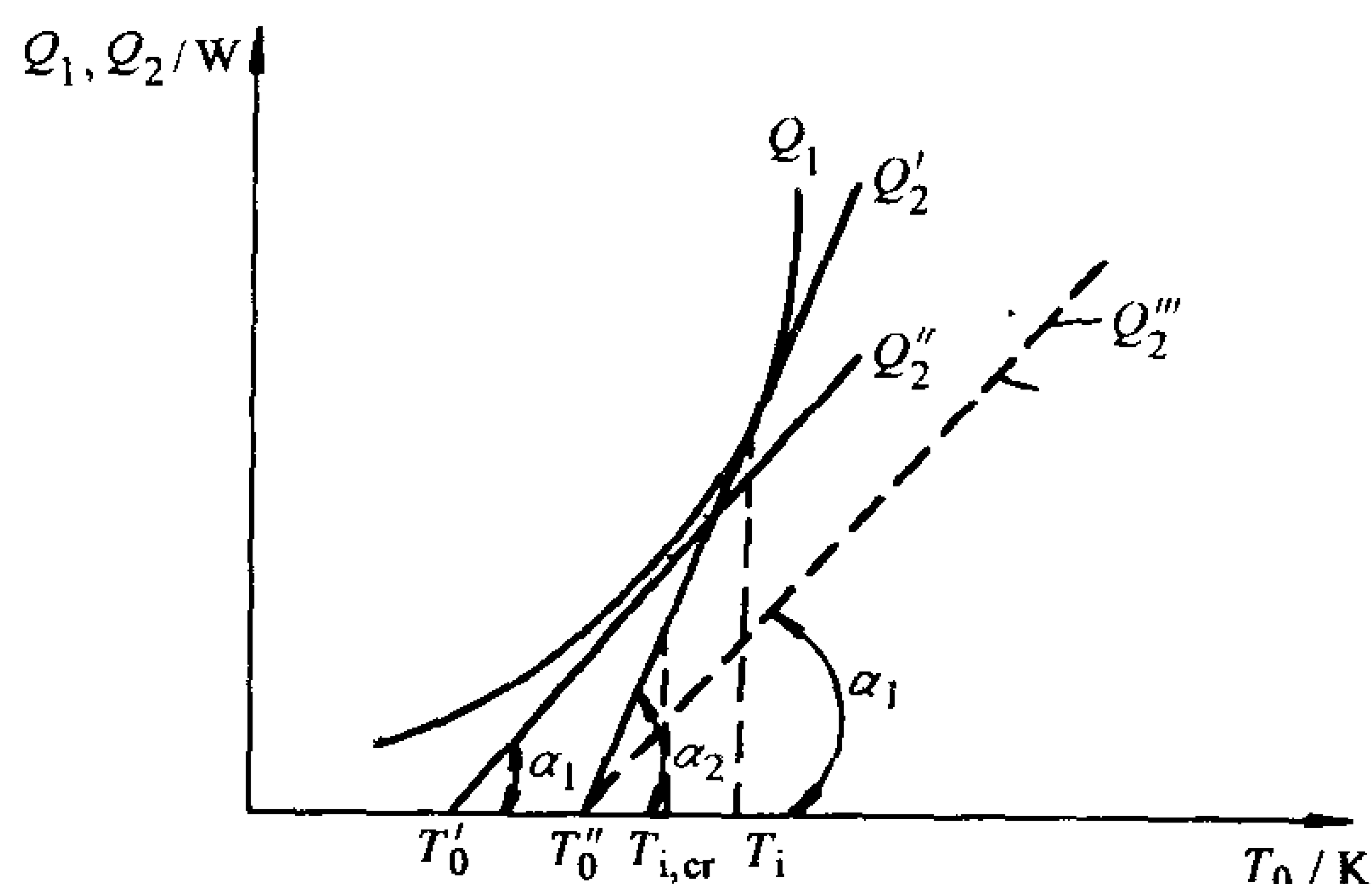


图 2-45　着火温度与介质温度的关系

如果对流散热仍保持不变（等于 α_1），则 Q_1 将大于 Q_2'''，即出现爆燃状况。可见，随着介质温度的升高，要达到临界状态必须增加对流散热至 α_2，即可容许在高一次风速下着火，而此时所得的着火温度 $T_i''>T_i'$。

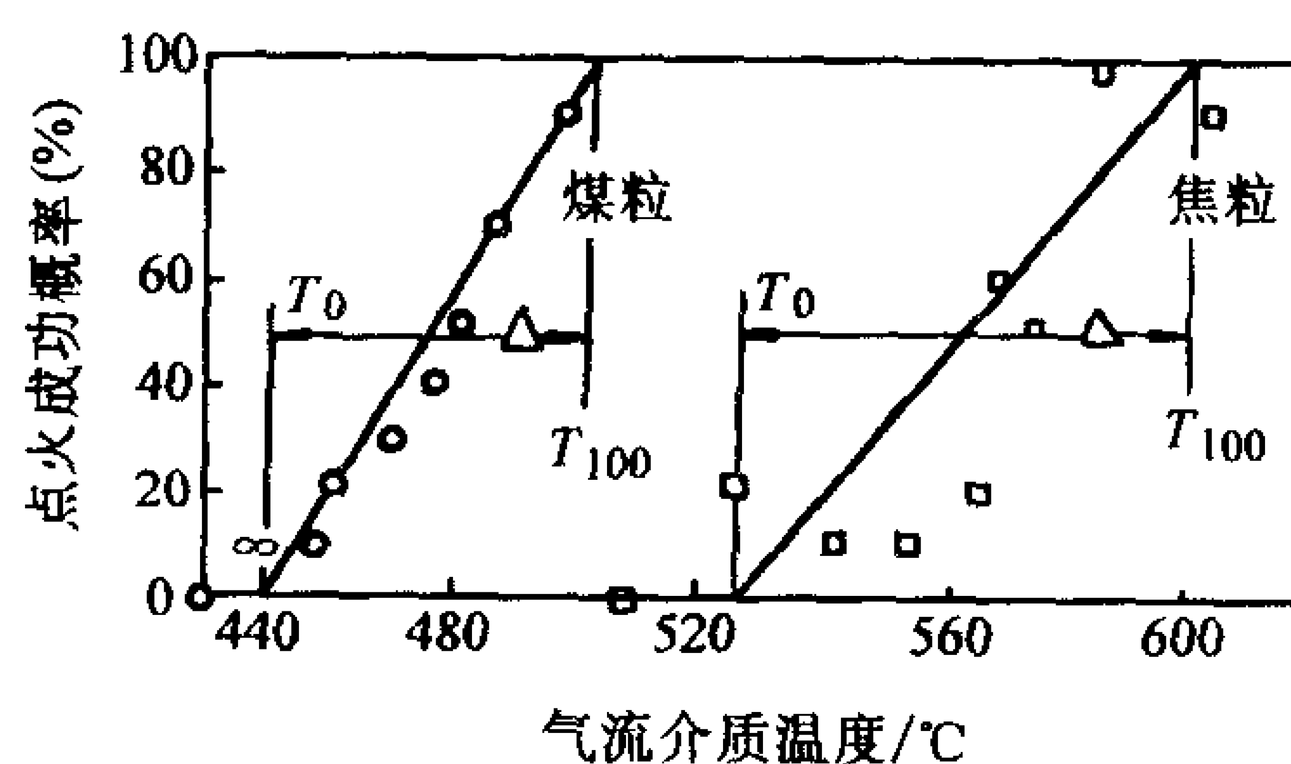


图 2-46　煤粒及其焦粒（63～90μm）的脉冲点火实验结果

但这并不意味着介质温度提高，煤粒反而难于着火，而只是着火温度有所提高，图 2-46 示出了采用脉冲点火方式考察气流介质温度对着火可能性的影响。从图中可以看出，随着介质温度的提高，煤粒更容易着火，对于煤粒，大于 500 ℃时就一定着火，可能着火的区域是 450～500 ℃，对于焦粒，其可能着火区域提高到 525～600 ℃，但各介质温度提高到 600 ℃以上时，着火就一定出现。

2.5.4.3　煤种对煤粒着火的影响

反映煤种着火性能的有活化能，挥发分及灰分等因素。

1. 活化能对临界着火的影响

活化能随着煤种的不同而变化，目前对各煤种还没有可靠的活化能数据，但一般来说，活化能越高的煤，意味着进行反应需要较高的能量，使反应进行较难，因此，在相同的条件及风速下，对 $E=80$MJ/mol 的煤，要求介质温度 $T_0=980$K 时即达到临界着火，当活化能增至 120MJ/mol 的煤，T_0 要增到 1030K 才能着火，可见煤越难燃的煤，为能保证稳定着火，所需介质温度就越高。

2. 挥发分的影响

挥发分的影响稍复杂一些，惠勒在早期的研究中发现相对着火温度与挥发分含量无明显关系。图 2-47 所示为最新的研究的结论，其着火温度随挥发分的增加呈下降趋势，这与常规实际情况相符合。

3. 灰分对煤粒着火的影响

图 2-48 示出了两种不同灰分（图 2-48a）灰分为 2.65%（质量分数），图 2-48b）灰分为 47.1%（质量分数））的两种煤的着火特性，发现没有明显的区别，这意味着煤中的灰分对着火温度没有影响，文献针对两种含灰 10%和 50%（质量分数）的无烟煤进行的着火温度测量，结果与此相同。

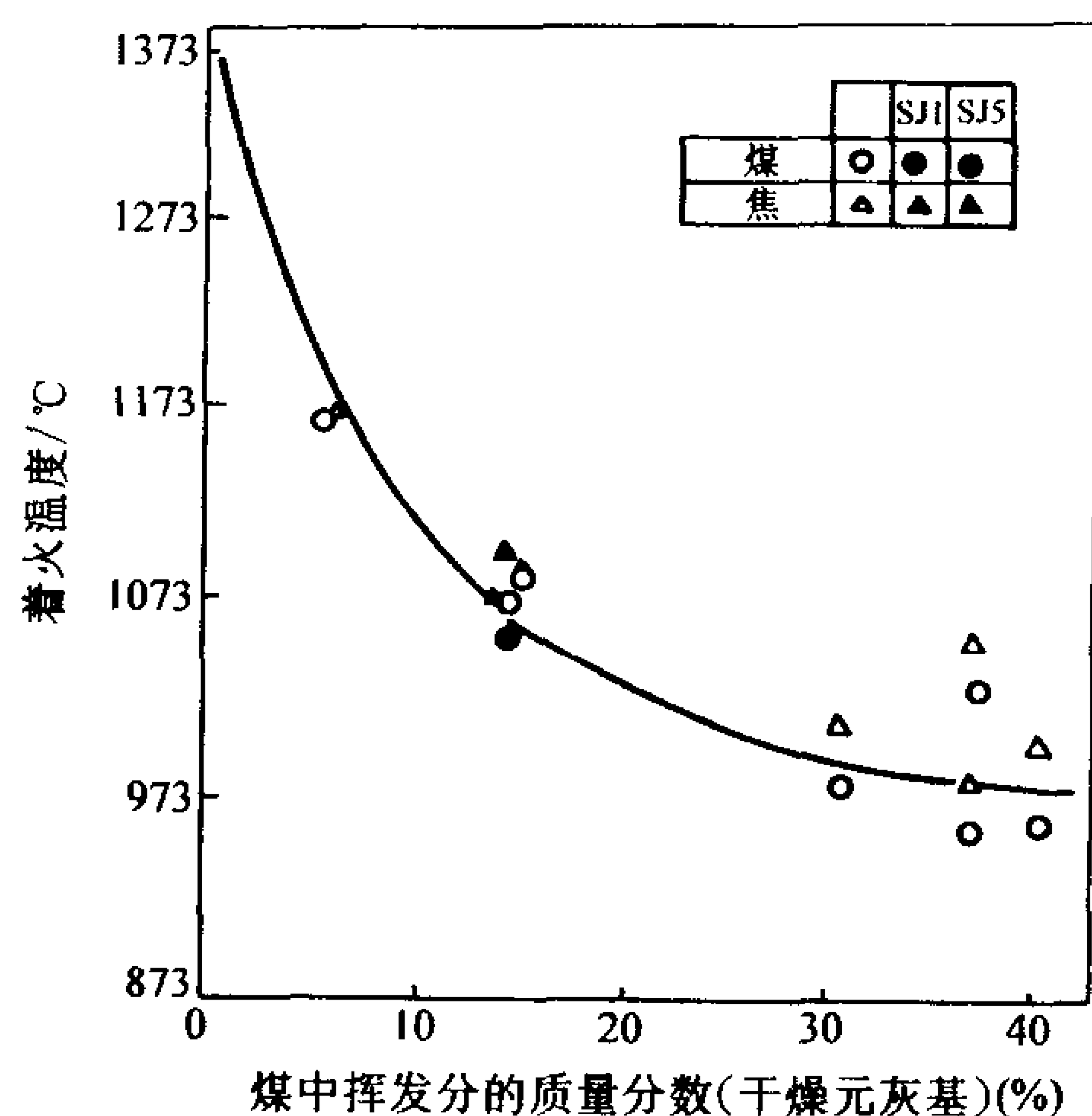


图 2-47 煤质对测量着火温度的影响

4. 煤岩显微组分对煤粒着火的影响

文献针对六种不同的煤种进行显微组分分析分别测定了其镜质组最大反射率均值、有机显微组分、无机显微组分及洗液密度等值，并用回归方法确定了煤的着火点与煤岩显微组分的关系。其基本结论是，用回归公式计算着火温度精度可达 ±8 ℃，但缺乏足够的论证。另外的结论是，煤的着火点受煤化程度及各显微组分的影响大致为：有机组分使着火点升高，但壳质组在低变质阶段，惰性组在高变质阶段使着火点下降；后生矿物影响着火点的方式与同生矿物不同，前者倾向于使着火点降低，后者表现出矿物的不可燃性，使着火点升高；煤中水分、灰分使着火点升高，而挥发分和氢使着火点降低。

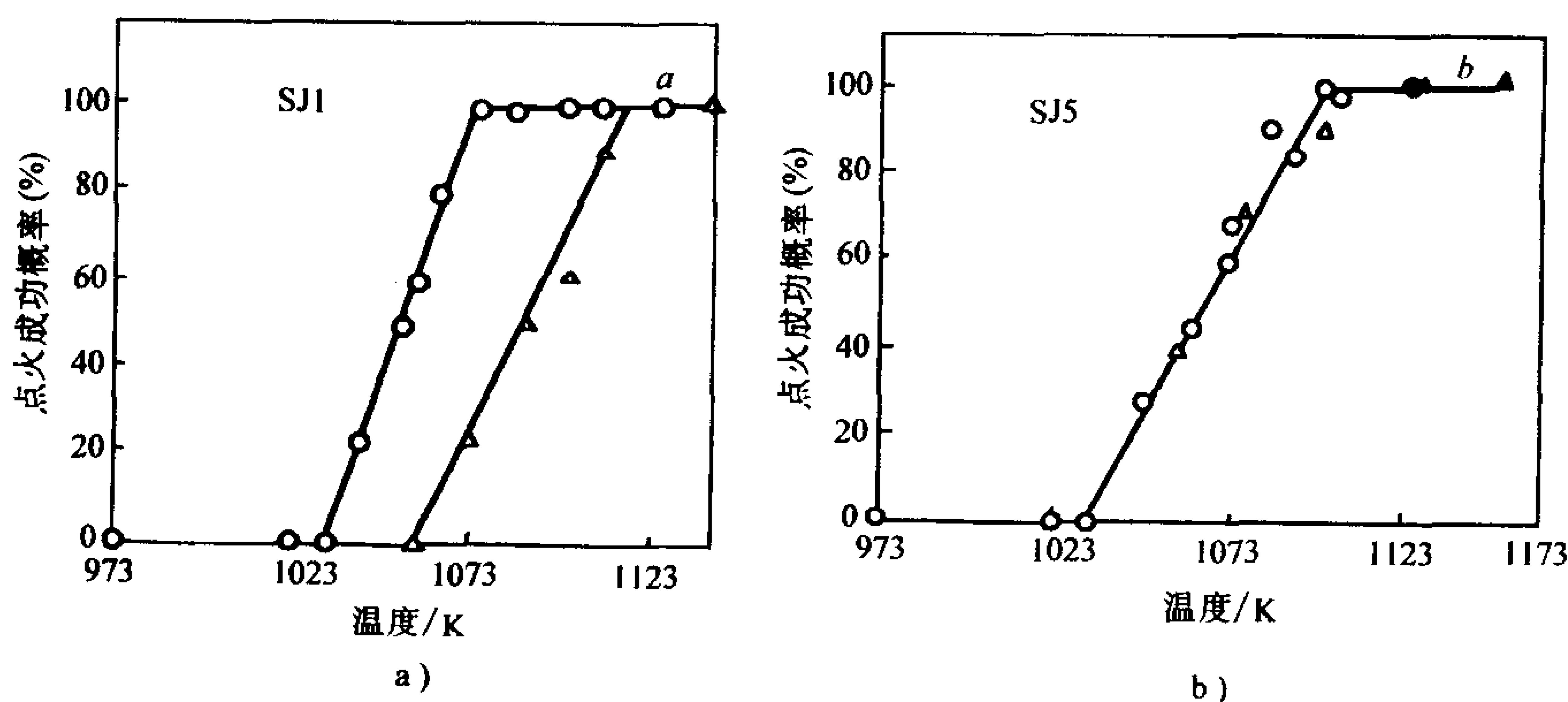


图 2-48 着火温度与含灰量的影响

a) SJ1 煤含灰量 2.65%（质量分数） b) SJ5 煤含灰量 47.5%（质量分数）

2.5.4.4　煤粒直径对着火过程的影响

当煤粒处于自燃工况（即本节所讨论的热力着火工况）周围介质温度比煤粒临界着火温度低，此时质点直径对热力着火是有很大影响的。实际上由临界条件式（2-126）及式（2-127）中可以看出，对于处在动力区反应的煤粒，直径大小对放热量 Q_1 是没有影响的，但对流散热项却随着直径的减少成反比地增加。通常表面传热系数与努塞尔特准则有着如下的关系

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{d} = \frac{\lambda}{d}A\left(\frac{wd}{V}\right)^n\left(\frac{V}{d}\right)^m \propto \frac{w^n}{d^{1-n}} \tag{2-130}$$

当煤粒直径 d 减小时，准则 Nu 降低不多，α 是增加的。因此可以想象，当化学反应放热速度一定时（如煤种一定、温度水平一定的情况），本来着火的煤粒（此时 $Q_1 \geqslant Q_2$），若直径减小，散热强度增大，总可以达到这样的一个临界直径 d_{cr}，使（散热项 Q_2）>（放热项 Q_1），煤粒就不能着火。实际上，当煤粒 $d \to 0$ 时，$\alpha \to \infty$，在任何化学反应条件下热力着火均成为不可能。着火临界直径可以从理论计算得出：根据式（2-126）、式（2-127）求出保证临界着火时的最大容许散热系数和气流介质温度的关系；再根据式（2-130）求出 d_{cr}，在极限工况下，煤粒和烟气之间的相对速度等于零时，$Nu = 2$

则

$$d_{cr} = 2\lambda / \alpha_{cr} \tag{2-131}$$

图 2-49 中示出典型的计算结果，当介质温度升高，临界着火直径急剧地降低。例如，烟气温度 $T_0 = 873\text{K}$ 时，$d > 150\mu\text{m}$ 以上的煤粒才能着火，当 T_0 增至 1173K 直径为 $20\mu\text{m}$ 的碳粒也能着火。实验研究发现在一定炉温下煤粒直径小于某一定值后就不能着火。主要实验数据见表 2-5（此时炉温度为 1200K），尽管实验是在电炉中进行，不完全满足自燃的条件，但至少从定性上证明，对热力着火过程是存在临界着火直径概念的。但实际上煤粒往往是由于冷状态抛入有高温烟气的炉膛内，因此在初期，高温烟气对煤粒是进行强烈的对流加热，此时，煤粒尺寸越小，加热时间越短，对保证煤粒迅速达到高温烟气所具有温度是有利的。但是，当煤粒温度因反应放热再继续提高时，此时过程变成由煤粒向烟气的散热过程，当煤粒越小，散热越利害，温度越不能提高，而只能接近烟气温度。可见，当烟气

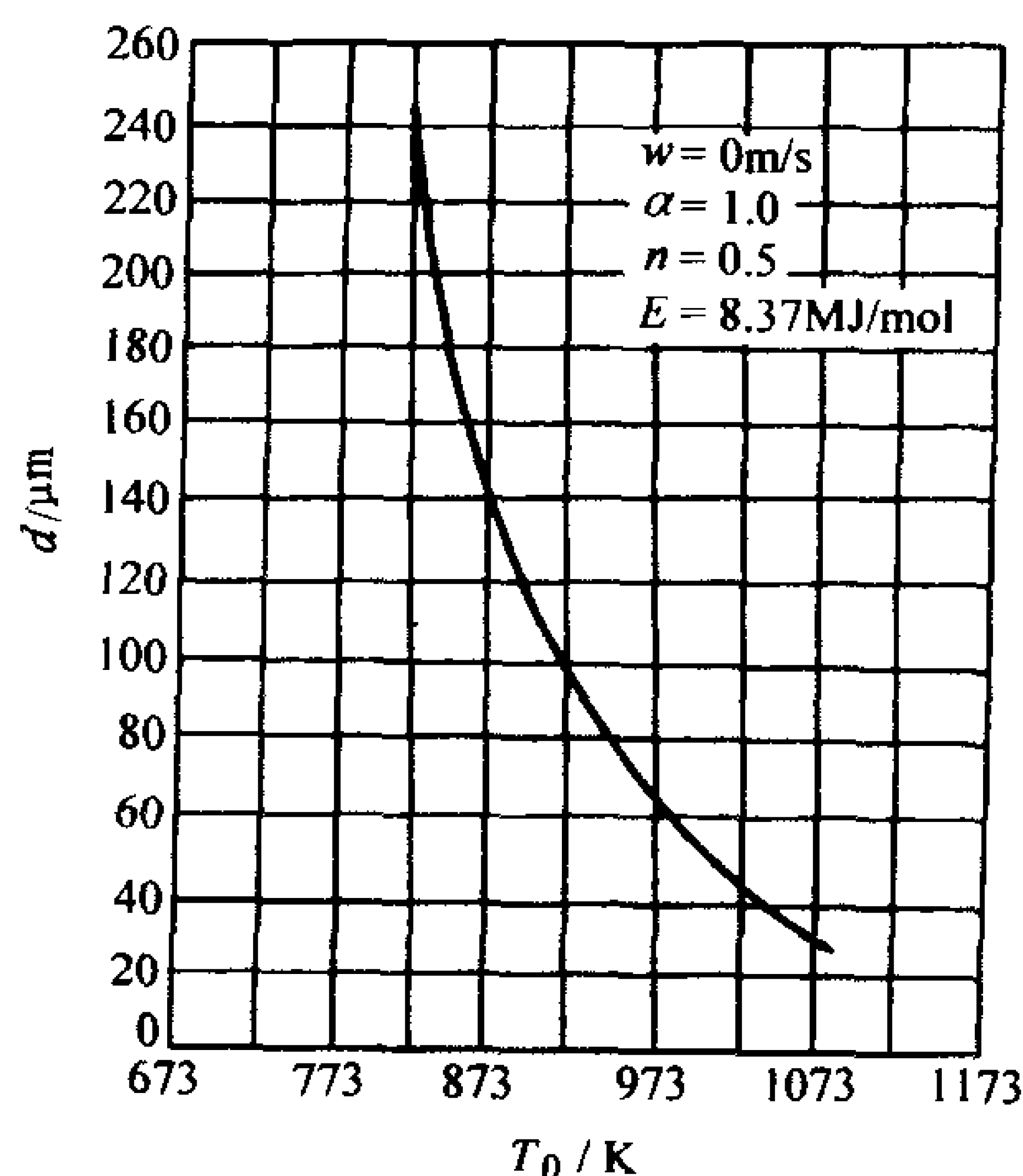


图 2-49　临界着火尺寸与介质温度的关系

温度不是很高时，煤粒尺寸不宜过小，否则煤粒只能长期进行低温氧化反应，甚至会出现熄火现象。故煤粉火炬在燃烧后期，由于氧含量低，温度水平不很高，粉粒大部分已被烧去而变得很小，很容易熄火，形成机械未完全燃烧损失。

表 2-5　着火临界直径

煤种	氧的体积分数（%）			
	21	33	50	98
无烟煤 d_{cr}	不着火	160μm	120μm	75μm
焦炭 d_{cr}	160μm	120μm	63μm	—

2.5.4.5　介质含氧量的影响

由图 2-37 所示的用不同模型计算着火温度随含氧量变化的规律可知，均相着火采用的是文献发展的模型进行计算，发现着火温度随含氧量增加而升高，而对应用非均相着火计算则发现着火温度随含氧量增加而下降。图 2-50 示出了不同含氧量条件下不同粒径大小煤粒着火温度的测量值，可以看出测量结果表明非均相着火模型计算的结果更加合理，后续的试验也都证明了这一点。

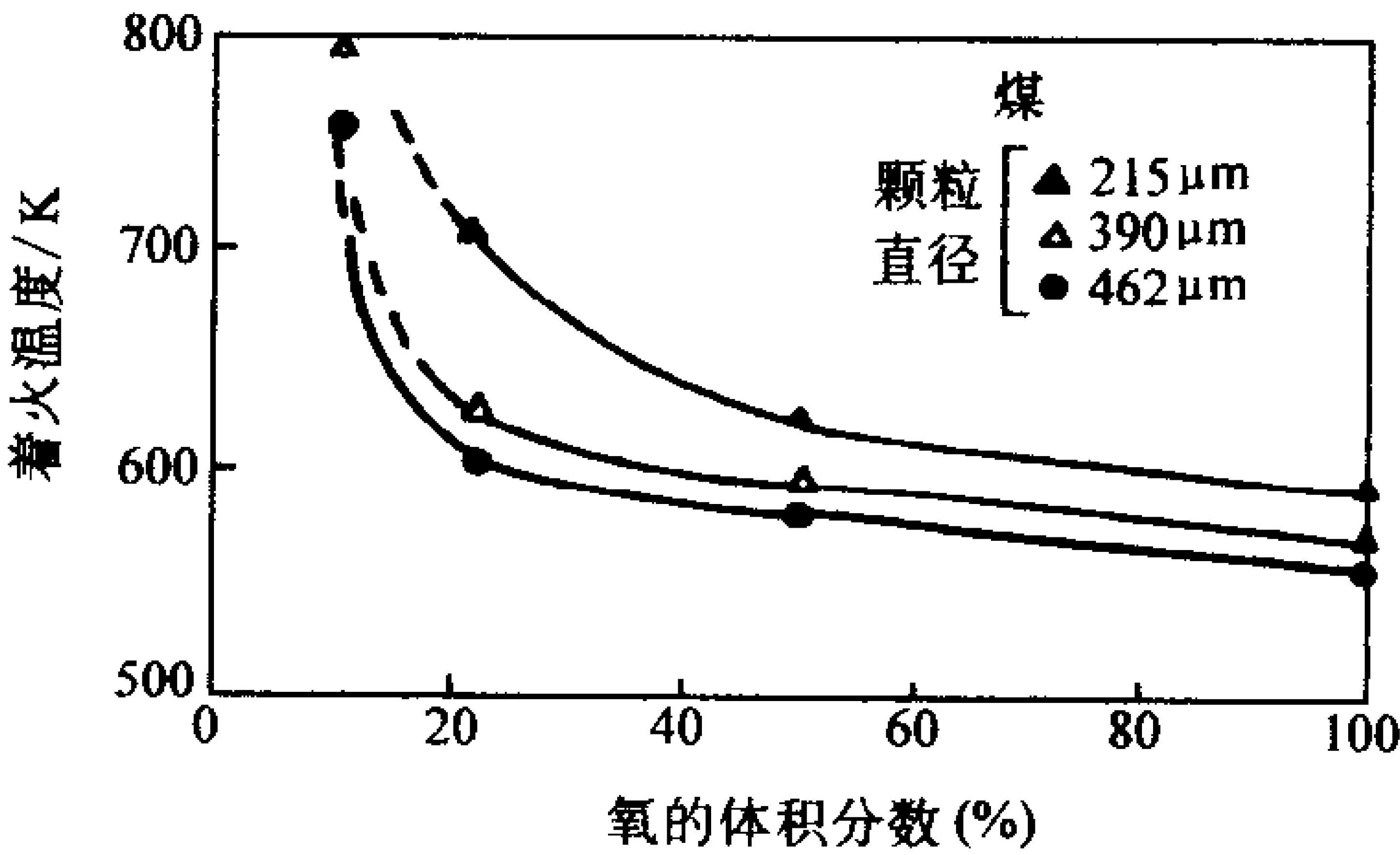


图 2-50　不同直径条件下氧含量对着火温度的影响

2.5.4.6　不同试验方法的影响

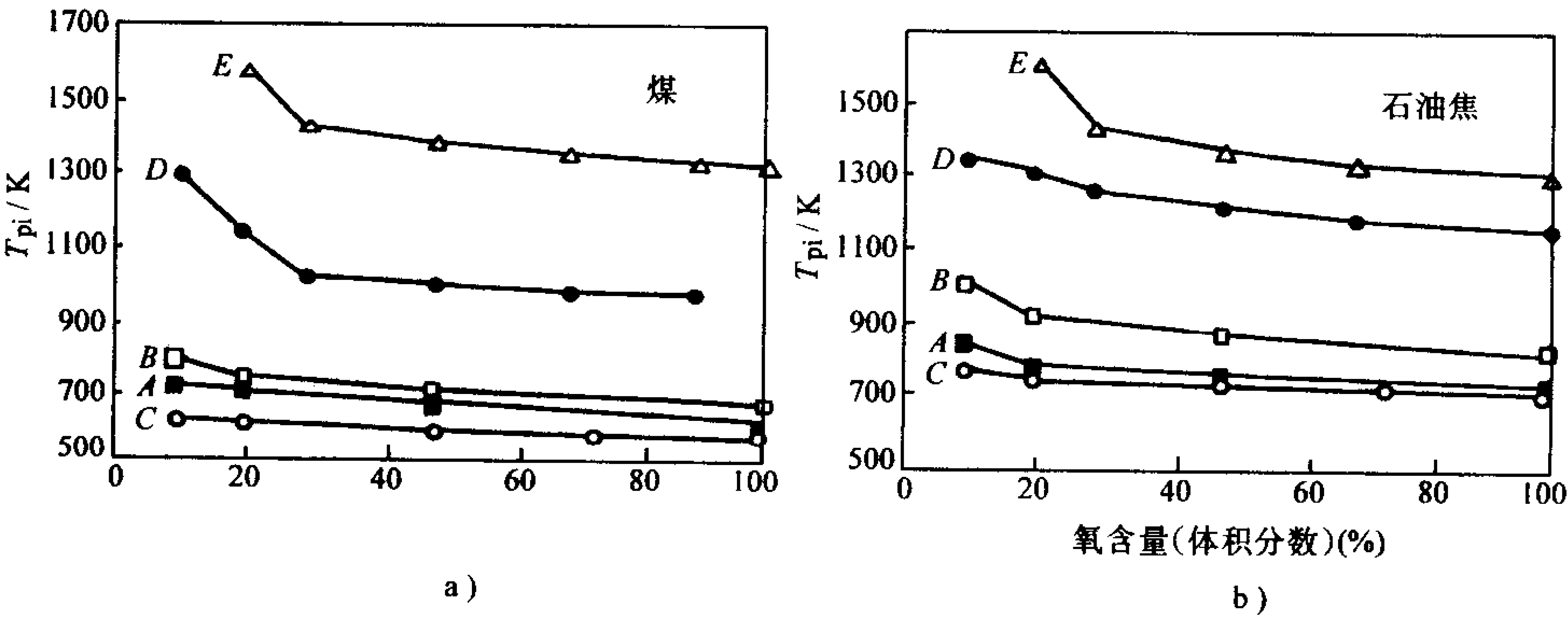


图 2-51　不同实验方法氧含量对颗粒着火影响

a) 煤　b) 石油焦

A—脉冲点火方法　*B*—连续流点火法　*C*—热量分析法

D—热电偶直接测量煤粒的温度法　*E*—激光点火法

张（D.Zhang）等针对不同的试验方法对煤的着火影响进行了研究，其典型的结果见图2-51。从图中可以看出，其变化趋势都是一致的，但其绝对值却区别很大，因此，在应用着火温度数据时，必须清楚其采用的实验方法和实验条件，否则就没有可比性。

2.5.5 煤粉空气混合物的着火

2.5.5.1 引言

在对煤的早期的研究，实际上就是对煤粉空气混合物进行的，作为其基础的机理知识的缺乏，大多数研究都是实验性的，几乎没有实用价值。后来，又将这一研究集中到单颗粒着火的理论和实验上，这些都在上面几节中进行了分析。近年来，人们开始认识到单颗粒煤和煤粉气流中的煤粉着火存在着差异，即所谓的**浓度效应**的重要性。

将单颗粒煤粉的研究成果应用到实际煤粉气流中会出现较大的偏差，仅就着火温度而言，由于颗粒间的相互影响，煤焦和煤粉颗粒群着火温度在620～700K之间，而对应的单颗粒着火温度则为1050～1200K。因此，仅研究单颗粒的着火对实际应用来说是远远不够的，必须专门对煤粉气流的着火特性进行研究。

2.5.5.2 颗粒间的相互作用——浓度效应

实际和理论研究都表明，油滴燃烧的影响可达到 $l/a=25$（l 为距离，a 为液滴半径）的地方。只有当 $l/a>25$ 时，才能认为发生的是单液滴燃烧，这一尺寸概念相当于边长为2mm立方体的空间内只有一个颗粒。对于煤粉，虽然热解产物可能没有那么多，但由于挥发分析出时的喷射和氧向表面的扩散，单颗粒所能影响的距离可能与此相当。而这种情况在实际过程中是很少存在的，因此在分析煤粉颗粒的着火和燃烧时必须考虑到相邻颗粒对它的影响，即要将混合物中的煤粉作为一个整体加以研究。

颗粒间的相互影响包括很多方面：*改变阻力系数、流场和着火行为，因浓度变化而延长或缩短着火时间，对热量和氧量的竞争，改变颗粒周围的气体分布等*。

事实上，人们从一开始研究煤颗粒着火时就注意到这个问题。如早期采用少量的空气携带尽可能少的煤粉喷入较大空间的滴管炉，以消除颗粒间相互作用来研究单颗粒的着火特性。此后的许多研究都沿袭了这一方法。表2-6是采用静止单颗粒技术和喷射少许颗粒技术所测的着火温度，可以看出两者相差很大，这除了煤样、加热条件等不同之外，主要应是由于采用喷射少许煤粉技术难以实现单颗粒的状态。

一个煤颗粒所受周围颗粒影响的大小除自身因素外，主要取决于影响到它

的周围颗粒数及其与这些颗粒间的距离，即取决于整个煤粉气流中的煤粉浓度。煤粉浓度决定了颗粒间相互作用的程度，在煤粉气流着火过程中起主要作用，这就是所谓的**浓度效应**。

表 2-6 实验方法和着火温度

方法	颗粒尺寸	燃料	O_2 的体积分数（%）	着火温度/℃
铂丝固着	60－225μm	无烟煤、烟煤、褐煤	21	900～1350
石英丝固着	100－600μm	无烟煤、烟煤、烟煤焦	21	350～900
喷注	60－230μm	无烟煤、烟煤、3种煤焦	21	350～450
喷注	60－230μm	无烟煤（高灰分 $A=50\%$）	21	350～450
喷注	60－230μm	无烟煤、烟煤、3种煤焦	0－70	350～450

2.6 思考题与习题

2-1 煤堆自燃导致能源的浪费和设备受损伤，因此必须防止。现有下列四种现象，请用自燃热力着火模型加以解释：

1）褐煤和高挥发分烟煤容易自燃。

2）煤堆在煤场上日久后易自燃。

3）如在煤堆装上若干通风竖井深入煤层深处，可防止自燃。

4）如用压路机碾压煤堆，使之密实，也可防止自燃。

2-2 热自燃或热爆炸与链爆炸有什么区别？为什么？

2-3 有一燃用褐煤的煤粉炉上常见到暗红灼热的煤粉从风扇磨煤机的粗粉分离器出口法兰处漏出。该磨煤机出口乏气温度常达 150 ℃，但尚能运行，并不爆炸。请用自燃热力着火理论解释为什么煤粉会显暗红灼热（约 700 ℃），再用强迫着火理论解释煤粉管内已有暗红色煤粉但仍未爆炸的原因。

2-4 当乏气送粉而乏气量过大时，可用一分离器使气流中的煤粉浓缩，煤粉浓度很小的部分乏气排入炉膛上部。作为一次风的气体量减小而煤粉浓度较高。请问这样对煤粉着火有何影响？

2-5 请解释为什么发动机在高原、冬季难发动？

2-6 煤粉炉作低负荷运行时着火稳定性下降，请归纳分析其原因（至少要举出两点理由）。

2-7 请用热理论解释电火花点火的试验曲线。

2-8 试从下列各种条件中选出可使可燃混合气易于着火的有利条件：

1）低的火焰温度；

2）低的初始可燃气温度；

3）高的燃烧热值；

4）低的化学反应速率（平均值）；

5）低的比热容；

6）高的热导率；

7）高的可燃混合气总压力；

8）可燃混合气的组分接近于化学计量数；

9）低的气流速度；

10）高的湍流强度（若流动是湍流的话）。

2-9　德国有一种观点称为着火三角形，认为角置直流煤粉燃烧器上一、二次风射流要相交，交点应该在煤粉着火以后。相交的交角则根据煤种来选择，挥发分高的煤种选用大一些的交角。试分析其理由。

2-10　硼作为推进系统中的固体燃料的潜力已被人们所认识，因为它具有很高的燃烧热(57.6MJ/kg)。固体硼粒子可以作为悬浊式燃料的组成部分或作为固体推进剂的配料引入燃烧系统。考虑一个特殊的情况，来研究单个球形硼粒子在如图 2-52 所示的气体氧化性环境中的着火和燃烧。

为了便于从理论上分析这个问题，下面列出一些实验中观察到的现象：

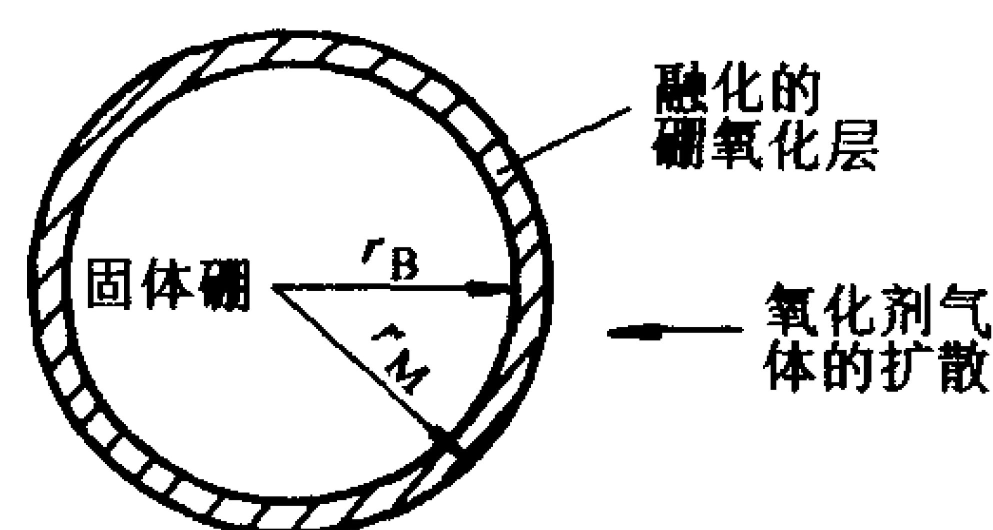


图 2-52　单个球形硼粒子着火示意图

1）一般情况下硼粒子进入燃烧室环境中时是低温度的固体颗粒。上面覆盖着一层极薄的固体氧化硼，其厚度的数量级为 10×10^{-10}m；

2）来自气体的热交换使颗粒温度上升，氧化物覆盖层在大约 720K 时融化；

3）硼和（或）氧化剂气体扩散越过氧化层，当颗粒温度上升时，反应变得更加迅速；

4）随着一级着火之后化学反应速率的增加，光亮度也增加；

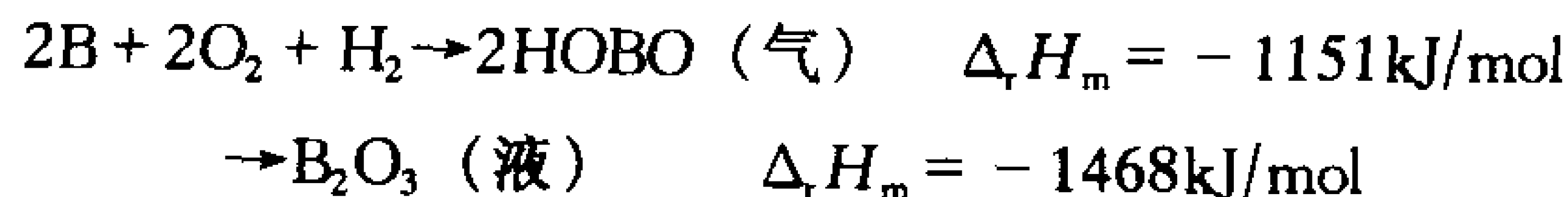
5）随着氧化层变厚，反应物扩散的速率减小，反应速率降低；

6）当颗粒温度进一步增加时，较易挥发的氧化物的蒸发速率增加，这反过来又减小了氧化层的厚度；

7）最后达到一个工况（~1900K），此时氧化物的蒸发速率相当大，以至于氧化层的大部分都脱落了，并且可以观察到二级着火以及随后更为迅速的硼的氧化反应；

8）如果环境温度或反应速率相当高，硼粒子就会融化（~2450K）；

9）研究发现，液相 B_2O_3 和气相 HOBO 是由湿火焰中的多相反应形成的，反应方程为



$$2B + 2O_2 + H_2 \rightarrow 2HOBO\text{（气）}\quad \Delta_r H_m = -1151\text{kJ/mol}$$

$$\rightarrow B_2O_3\text{（液）}\quad \Delta_r H_m = -1468\text{kJ/mol}$$

大约有三分之一的能量是 HOBO（气）产生时释放的，其余的是 B_2O_3（液）产生时释放的。

应用上面给出的信息，建立硼粒子着火和燃烧的不稳态一维理论模型，写出凝聚相硼、融化的硼氧化层以及颗粒周围气体的控制方程、边界条件和初始条件，列出所作的假设；画出所预测的浓度和温度随半径变化的分布曲线。

第 3 章　火焰传播与稳定理论

3.1　火焰传播的基本方式——火焰正常传播与爆燃

在燃烧技术中，希望燃料在容器的一处着火后，无需再由外界供给热量，着火就能够毫无迟延地向燃料的未燃部分传播，使容器内的燃烧过程能自行持续下去，但是，并非在任何情况下燃料在容器的一处着火后，都可以传播。

要使着火具备传播的可能，首先必须构成一个足够高温度的燃烧策源地，并且燃烧本身必须有一定的化学反应能力，能不经过明显的准备阶段就燃烧起来。

从目前已经知道的一些气体燃料的性质来看，它们都具有能快速从开始状态过渡到燃烧状态的能力，所以可以把火焰看成是一个非常狭窄的区域。在这个区域中，燃料在一定的热源条件下很快地完成其燃烧过程，所以着火的传播可看为火焰的传播，分为三种类型：

1）当气体燃料在管子开口处的一端着火后，火焰就会以一定的速度向管内未燃的燃料部位均匀地移动，并且认为对于给定的燃料和给定的压力及温度，该火焰的传播速度是不变的。如图 3-1 所示，管内的气体压力可认为是常数，火焰传播速度低于 30m/s。

2）图 3-1 所示的火焰传播方式，能维持在离开管子开口处的一段距离（约为管子直径的 10 倍的一段距离），但是当管子足够长时，火焰在经过这段距离后就不再保持均匀的移动，而产生火焰的振荡运动，这时候火焰就显得非常不稳定。如果火焰振荡的振幅非常大，就会产生熄火现象，或者产生新的传播形式，即所谓**爆炸波的传播**。

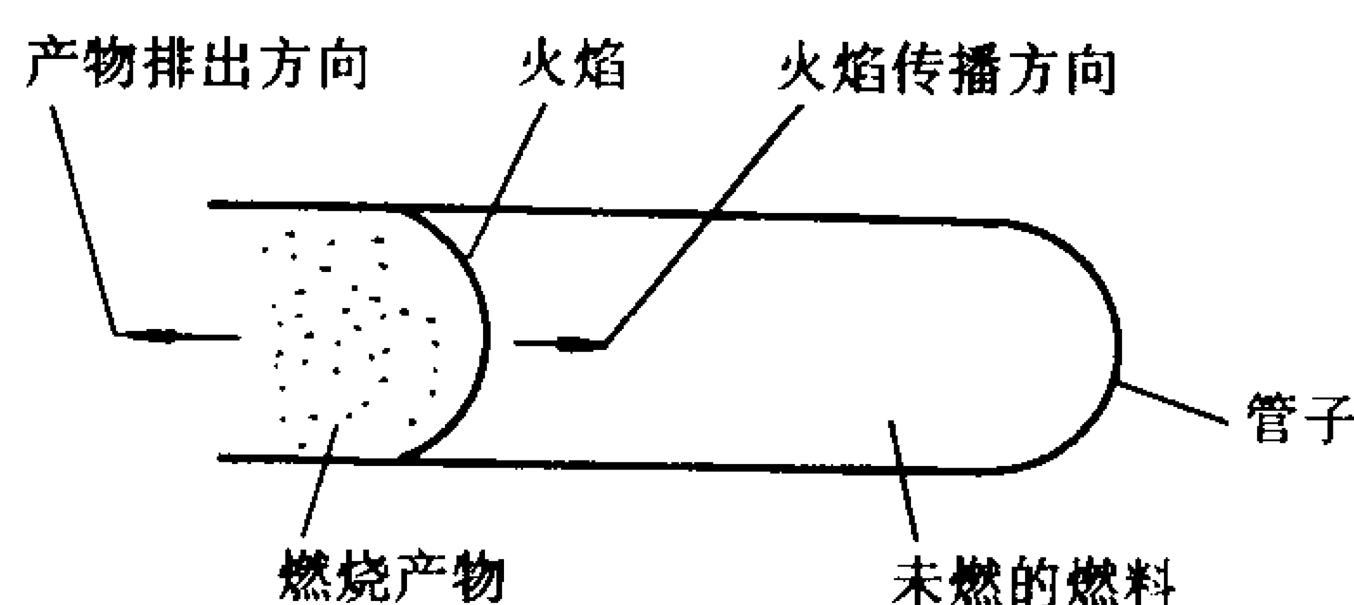


图 3-1　燃烧过程示意图

3）以爆炸波的形式来传播的火焰速度一般在 1000m/s 以上，但是爆炸波的概念是有些不肯定的，它可以相对于好几种不同的火焰传播工况而言。如今将具有 1000～4000m/s 的火焰传播速度，并且具有性质非常稳定的爆炸波的现象称为**爆燃**。

以上所列的为三种火焰传播的典型工况。第一种工况——在管子开口端附

近的火焰传播及第三种工况——爆燃，都具有稳定的火焰传播，而第二种工况——振荡传播为过渡过程，该工况是非常不稳定的，所以从第一种工况过渡到第三种工况可认为是突变的。

综上所述，稳定的火焰传播形式有两种：

第一种是在管子开口端附近的火焰传播，这种火焰传播的形式称为**正常火焰传播**。在这种正常火焰传播的过程中，燃烧产物以自由膨胀的方式向管外逸出，所以管内的压力可认为是常数。由于火焰传播的速度不大，故火焰传播完全依靠气体分子热运动的导热方式将热量从高温的燃烧区（即火焰前沿）传给与火焰临近的低温未燃气体燃料，使未燃的新鲜气体燃料的温度提高到着火温度而燃烧，这样，燃烧的火焰就会一层层地传播到整个容器。依靠导热而使火焰传播的正常火焰传播速度是有限的，每秒仅几米。

第二种是**爆燃**。其火焰的传播速度超过了声速，一般可达 1000～4000m/s。爆燃主要是由于气体燃料受冲击波的绝热压缩而引起的。

下面对这两种火焰传播形式建立数学描述。先假定：

1）预混可燃气体是一维稳定流动，忽略粘性力和体积力，管壁为绝热。

2）预混可燃气体和燃烧产物为理想气体，比定压热容为常数，摩尔质量保持不变。

3）燃烧波（化学反应波）是稳定的，预混可燃气体不断流向燃烧波，无穷远处预混气流速度就是燃烧波传播速度。

则有：

1）连续方程

$$\rho_0 u_0 = \rho_r u_r = q_m \tag{3-1}$$

式中　ρ——密度，单位为 kg/m^3；

u——速度，单位为 m/s；

q_m——质量流量，单位为 kg/s；

下标“0”——表示预混可燃气体参数；

下标“r”——表示燃烧产物的参数。

2）动量方程

$$p_0 + \rho_0 u_0^2 = p_r + \rho_r u_r^2 = 常数 \tag{3-2}$$

式中　p——压力，单位为 Pa。

3）能量方程

$$h_0 + \frac{1}{2}u_0^2 = h_r + \frac{1}{2}u_r^2 = 常数 \tag{3-3}$$

式中　h——比焓，单位为 kJ/kg。

4）状态方程

$$p/\rho = RT \tag{3-4}$$

式中 T——热力学温度，单位为 K；

R——气体常数，单位为 J/（kg·K）。

5）焓方程

$$h_0 = c_p T_0 + h_{f,0}^{\ominus} \tag{3-5}$$

$$h_r = c_p T_r + h_{f,r}^{\ominus} \tag{3-6}$$

式中 c_p——比定压热容，单位为 kJ/（kg·K）；

$h_{f,0}^{\ominus}$——标准比生成焓，单位为 kJ/kg；

$h_{f,r}^{\ominus}$——标准比燃烧焓。

6）反应热方程

$$q = h_{f,0}^{\ominus} - h_{r,0}^{\ominus} \tag{3-7}$$

将式（3-5）～式（3-7）代入式（3-3），得

$$c_p T_r + \frac{u_r^2}{2} - q = c_p T_0 + \frac{u_0^2}{2} \tag{3-8}$$

由式（3-1）和式（3-2），得

$$\frac{p_r - p_0}{\frac{1}{\rho_r} - \frac{1}{\rho_0}} = -\rho_0^2 u_0^2 = -\rho_r^2 u_r^2 = -q_m^2 \tag{3-9}$$

式（3-9）在$\left(p,\ \frac{1}{\rho}\right)$平面上是一条直线，斜率为$-q_m^2$，该直线称为瑞利线或米海里松线。由式（3-9）和式（3-3），得

$$h_r - h_0 = \frac{1}{2}(p_r - p_0)\left(\frac{1}{\rho_r} + \frac{1}{\rho_0}\right) \tag{3-10}$$

将式（3-4）及 $c_p/R = \gamma/(\gamma-1)$ 代入式（3-10），得

$$\frac{\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{p_r}{\rho_r} - \frac{p_0}{\rho_0}\right) - \frac{1}{2}(p_r - p_0)\left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_r}\right) = q \tag{3-11}$$

式中 γ——比热容比，$\gamma = c_p/c_V$。

且有

$$\gamma Ma_1 = \frac{\left(\frac{p_r}{p_0} - 1\right)}{\left[1 - \left(\frac{1/\rho_r}{1/\rho_0}\right)\right]} \tag{3-12}$$

式中 Ma_1——马赫数。

式（3-11）称为于戈尼奥（Hugoniot）方程。这个方程其实是在给定 q 值条件下，对某一给定的$\left(\frac{1}{\rho_0},\ p_0\right)$值所得到的所有可能的$\left(\frac{1}{\rho_r},\ p_r\right)$值的一条曲线，称之为于戈尼奥曲线如图 3-2 所示。点$\left(\frac{1}{\rho_0},\ p_0\right)$称为点 S，通过点 S 与代表一

族解的曲线相切成两条切线。对于不同的 q 可以得到不同的曲线。图中两条虚线为通过点 S 的水平线和垂直线，这样曲线分成了三个部分，以切点（点 J 和点 K）再进一步划分区域Ⅰ和Ⅱ。

在区域Ⅰ中，$p_r \gg p_0$，因此，两者之比是一个远大于 1 的数。此外，在该区域，$\frac{1}{\rho_r}$略小于$\frac{1}{\rho_0}$（如图 3-2 所示），因此，两者的比例接近并略小于 1。从方程式（3-12）中可以看出马赫数 Ma_1 将大于 1。于是在区域Ⅰ会发出超声波，该区域称为**爆燃区**。这样，把靠燃烧释放的能量来维持的超声波定义为**爆燃波**。

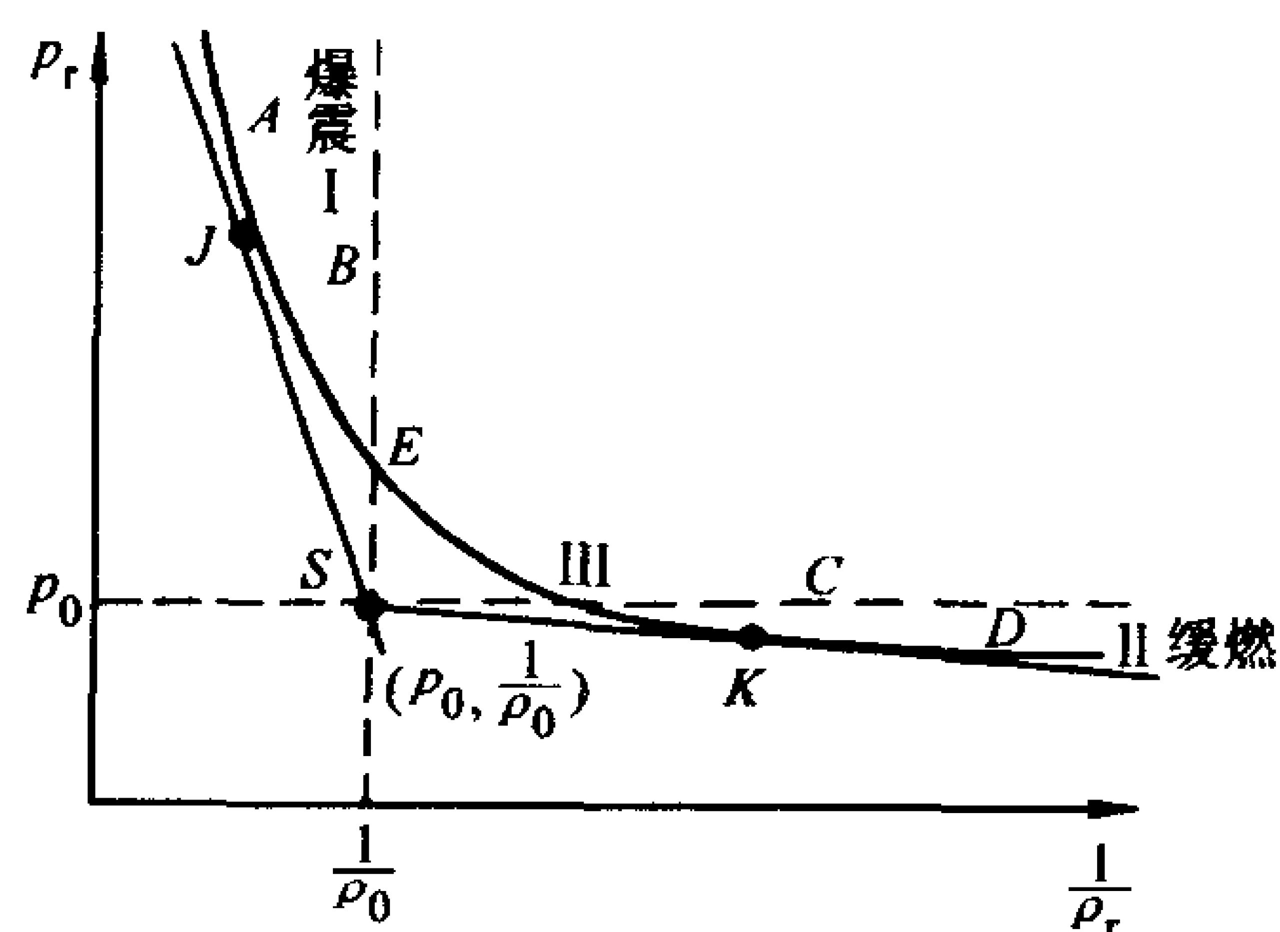


图 3-2　分为 $A \sim E$ 五个部位的于戈尼奥曲线

同样，在区域Ⅱ里，由于 p_r 比 p_0 小一点，方程中的分子便是一个比 1 小的小负数。$\frac{1}{\rho_r}$比$\frac{1}{\rho_0}$大得多，从而分母是一个比 1 大的负数。在区域Ⅱ中，从方程（3-12）可以看出，Ma_1 趋近于 1。于是在区域Ⅱ会发出亚声波，该区域称为**缓燃区**。这样，把靠燃烧维持的亚声波定义为**缓燃波**。

区域Ⅲ未给出物理上的真实解，因为 $Ma_1 < 0$ 无意义。

在于戈尼奥曲线上的 J、K 两点处，可以证明 $Ma_1 = 1$。从曲线上可以看出，在缓燃区里压力变化很少。实际上，在寻求单值缓燃波速度的办法是假定压力为常数或略去动量方程。

本书中将不讨论爆燃波，有兴趣的读者可参看有关文献。把缓燃波定义为靠燃烧维持的亚声波是惟一严谨的定义。其他定义只在某一方面描述火焰。例如可以把火焰看作是发生在反应区内快速的、自持的化学反应；此时可以把反应物引入反应区里，或者反应区可以向反应物移动，究竟如何选择，要看未燃气流速度是大于还是小于火焰的速度而定。

3.2　可燃气体的火焰正常传播

由于火焰是一个很狭窄的燃烧区域，燃料的化学反应只在该区域内进行，在这种情况下，可近似地把它当作一个数学表面。这一表面把未燃的新鲜燃料和燃烧产物分开，而所有的火焰传播看作是在此表面上进行的。

如图 3-3 所示，图中带有阴影部分为燃烧产物。假如容器内的可燃气体是静止不动的，则在某瞬时的火焰表面 F（即火焰前沿）是空间坐标及时间的函

数，其数学表示式为

$$F(x,y,z,\tau)=0 \tag{3-13}$$

经过很短的时间 $\Delta\tau$ 后，火焰前沿将传播一个很小的距离，如图 3-3 的表面 F' 所示。如果表面 F' 上任意一点 P 的法线方向为 $\boldsymbol{n}$，当表面移动到 F' 的位置时，火焰前沿在法线 $\boldsymbol{n}$ 方向上移动一个距离 $\Delta\boldsymbol{n}$，则火焰前沿在点 P 处的移动速度 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}$ 为

$$\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}=\lim_{\Delta\tau\to 0}\frac{\Delta\boldsymbol{n}}{\Delta\tau}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{n}}{\mathrm{d}\tau} \tag{3-14}$$

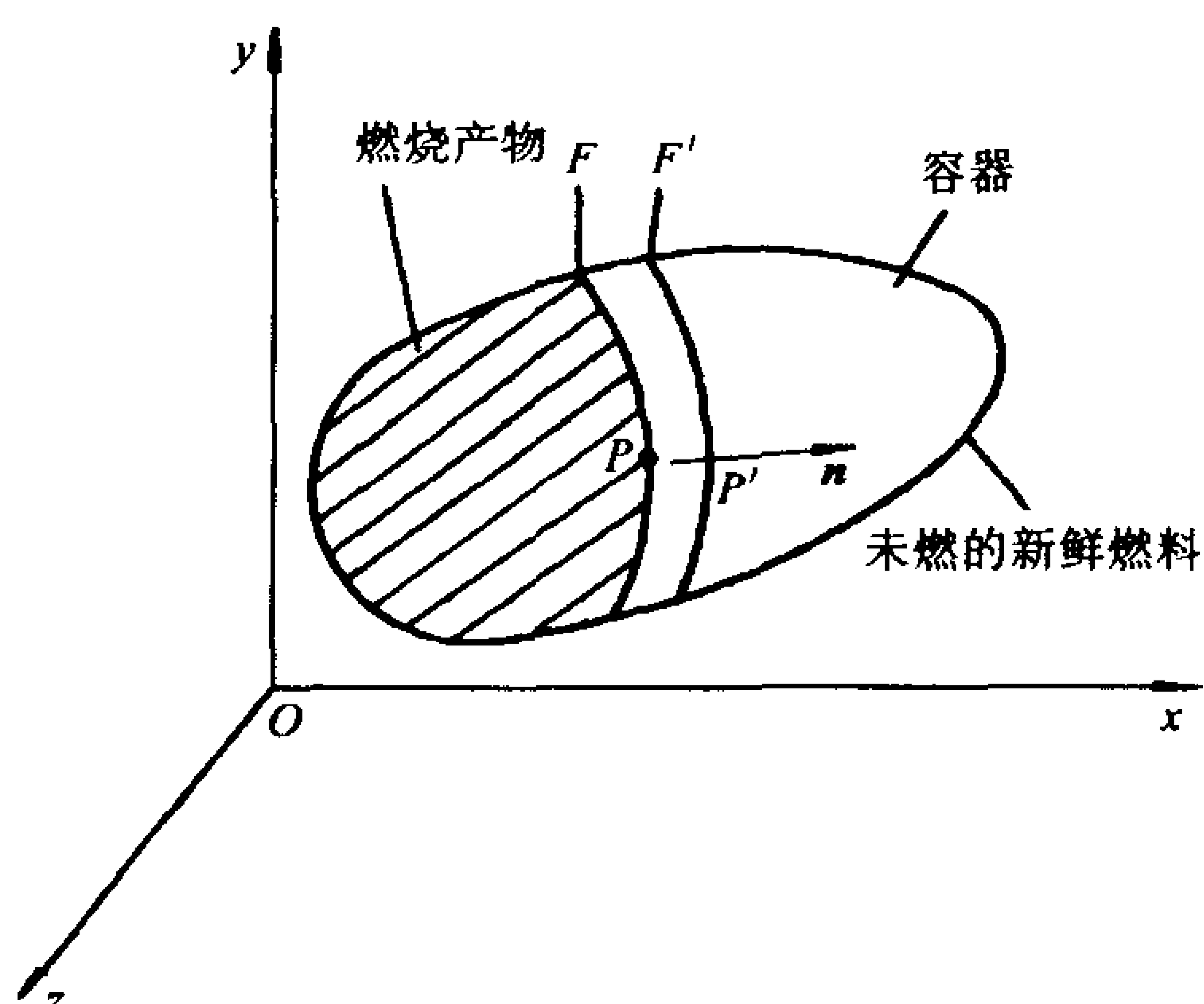


图 3-3 火焰正常传播

可见，火焰前沿的移动速度 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}$ 是对静止的未燃气体而言的。假如容器内的气体燃料以速度矢量 $\boldsymbol{w}$ 运动时，并且在一般情况下，$\boldsymbol{w}$ 的方向与火焰前沿的移动速度 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}$ 的方向不相同，则火焰前沿 F 相对于静止坐标（即相对于容器）而言的运动速度 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{p}}$（单位为 m/s）为

$$\boldsymbol{u}_{\mathrm{p}}=\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}\pm\boldsymbol{w}_{\mathrm{n}} \tag{3-15}$$

式中，$\boldsymbol{w}_{\mathrm{n}}$——表示可燃气体速度矢量在火焰前沿法线方向的投影，单位为 m/s；

正号——表示火焰前沿的移动方向与可燃气体的移动方向相同；

负号——表示两者的移动方向相反。

$\boldsymbol{u}_{\mathrm{p}}$——火焰前沿的传播速度。

当用实验方法测量某种可燃气体混合物的火焰前沿移动的正常速度 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}$ 时，应该测量火焰前沿在其法线方向上相对于冷的未燃气体的移动速度。根据本生（Bunsen）灯的锥形火焰来测量火焰传播速度的方法较为简单和可靠。在一般实验室用的本生灯中，预先把可燃气体燃烧所需的空气混合好，并且使可燃气体混合物在本生灯的管子中保持运动，如图 3-4 所示。

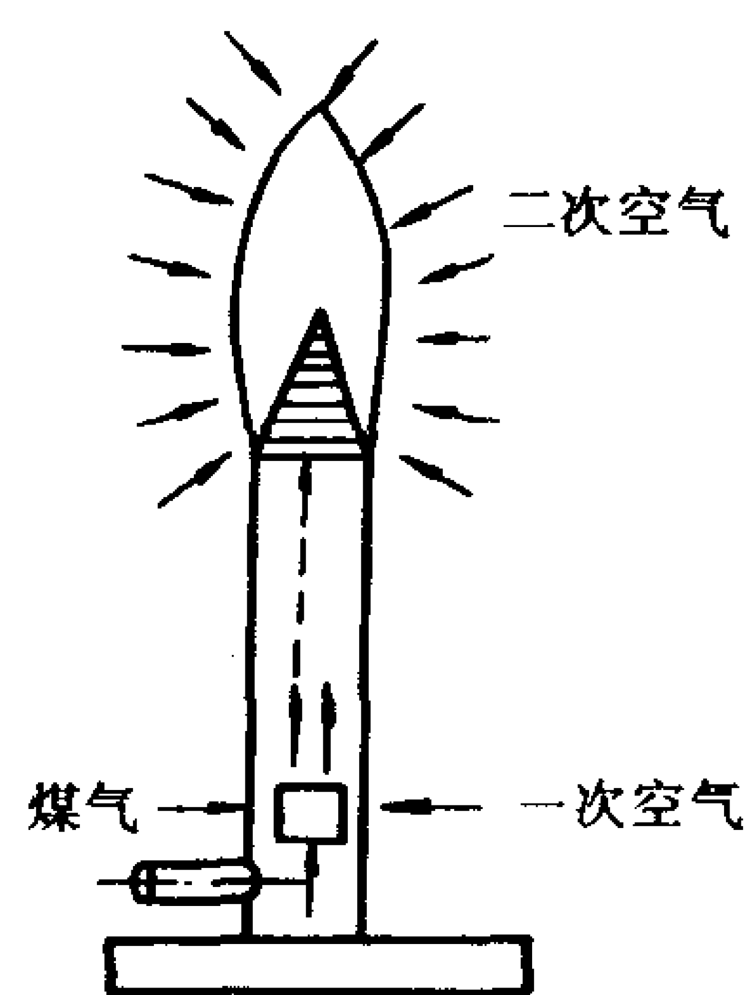


图 3-4 本生灯示意图

本生灯的锥形表面即为其火焰前沿。假如火焰前沿以分子热运动的导热方式将燃烧区的热量传给自本生灯流出的未燃气体混合物，并且正好将未燃气体混合物加热到着火温度而燃烧，这样就意味着气流在锥形表面某点处的法线方向上的分速度 $\boldsymbol{w}_{\mathrm{n}}$ 即等于火焰前沿移动的正常速度 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{H}}$，所以锥形的火焰前沿将静止不动。

如图 3-5 所示，取锥形火焰前沿的一段 MN，设 dS 表示火焰前沿微元面的面积，$d\sigma$表示与微元面相应的气流微元面积，$\boldsymbol{n}$ 表示微元面的法线方向，可见，在 dS 及 $d\sigma$ 之间有下列关系

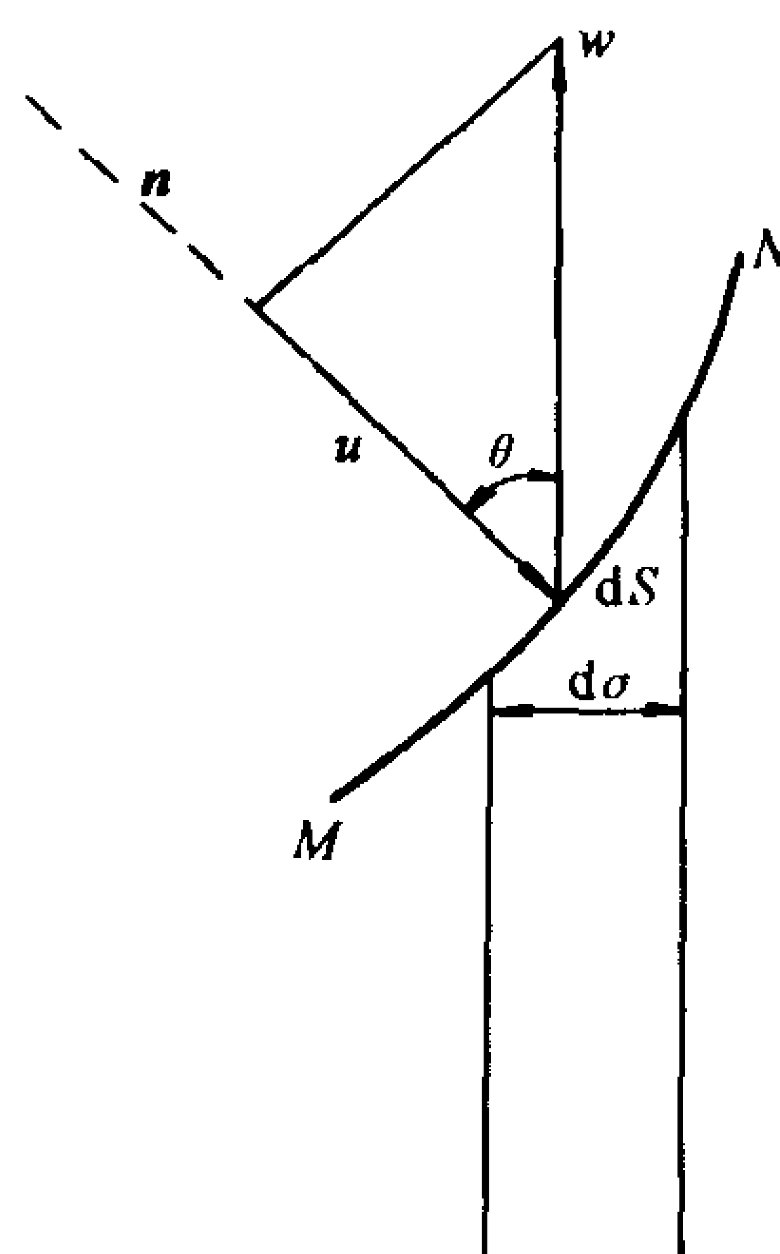


图 3-5　本生灯的火焰前沿

$$d\sigma = dS\cos\theta \tag{3-16}$$

式中　θ——法线方向与该处可燃物速度矢量 w 之间的交角。

由于火焰前沿达到平衡，所以火焰前沿的传播速度 u_p 等于零。这样由式（3-15）可知，火焰前沿移动的正常速度 u_H 为

$$u_H = w_n = w\cos\theta \tag{3-17}$$

将式（3-16）代入式（3-17）中，得

$$w d\sigma = u_H dS \tag{3-18}$$

如将上式积分，并假定在火焰前沿的各处的正常速度为常数时，则由式（3-18）可知

$$\int_\sigma w d\sigma = u_H = \int_S dS = u_H S_L \tag{3-19}$$

式中　S_L——表示火焰前沿的总表面积，单位为 m^2；

积分 $\int_\sigma w d\sigma$——表示通过本生灯整个管子断面的可燃混合物流量 q_V（单位为 m^3/s）。

因此式（3-19）可改写为

$$u_H = \frac{q_V}{S_L} \tag{3-20}$$

由上式可知，火焰前沿移动的正常速度亦可理解为在单位火焰前沿的表面上，其所能燃烧的可燃气体混合物的流量。

火焰的形状可简化为图 3-6 所示的锥。圆形本生灯的喷嘴半径为 r_0，锥形的高度为 h，设锥形的表面积即为锥体表面积，则

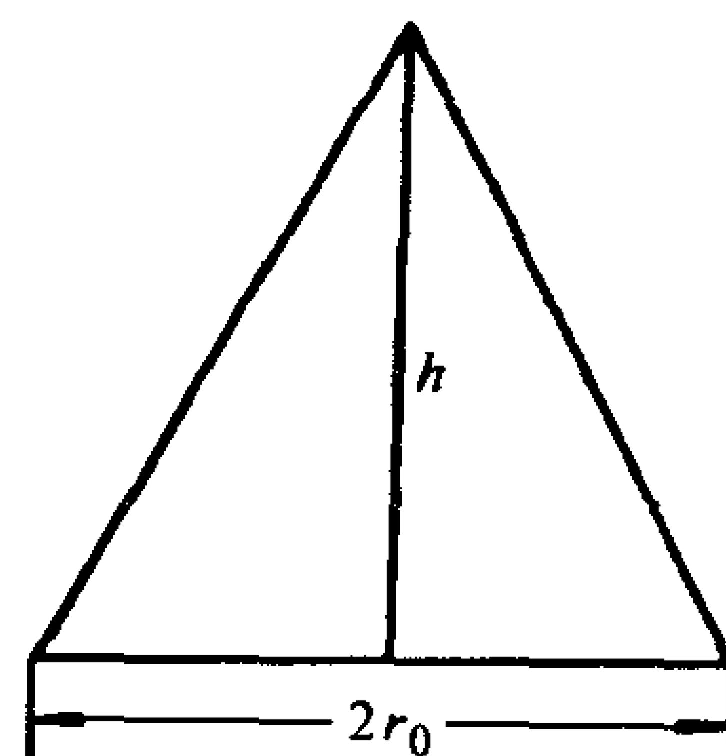


图 3-6　本生灯的火焰内锥表面

$$S_L = \pi r_0 \sqrt{h^2 + r_0^2} \tag{3-21}$$

将式（3-21）代入式（3-20），得火焰前沿的移动的正常速度为

$$u_H = \frac{q_V}{\pi r_0 \sqrt{h^2 + r_0^2}} \tag{3-22}$$

在实验过程中，只要测出可燃气体混合物在单位时

间内流过半径为 r_0 的喷嘴的流量，再用摄影法或屏蔽法（用刻有比例尺的镜子）测得火焰锥体的高度 h，即可根据式（3-22）计算出该火焰前沿移动的正常速度。

但是，按照上述实验方法来测定速度 u_H 是有缺点的。其测得 u_H 的数值并非真正代表该可燃气体混合物的正常速度，其原因是：

首先，把火焰前沿各处的正常速度看为常数的假定是与实际不符的。进一步的实验证明，靠近管壁处火焰前沿的正常速度要比其他地方低，如图 3-7 所示，在火焰锥体的顶端具有最大的正常速度，故火焰前沿并非直角锥体。

其次，在上述的正常速度计算中，都假定火焰前沿是一个数学表面。实际上，当可燃气体混合物在剧烈燃烧之前，存在着一个很薄的加热层，因此，火焰前沿锥体的形成要离喷嘴出口一段距离，并且要比喷嘴的出口宽度略微扩大。所以实验资料表明，对于给定的可燃气体混合物来讲，其燃烧火焰的正常速度将与喷嘴的直径有关。只有在采用相当大直径的喷嘴时，其正常速度的数值才与其喷嘴尺寸无关。一般推荐喷嘴直径不应小于 7～8cm。

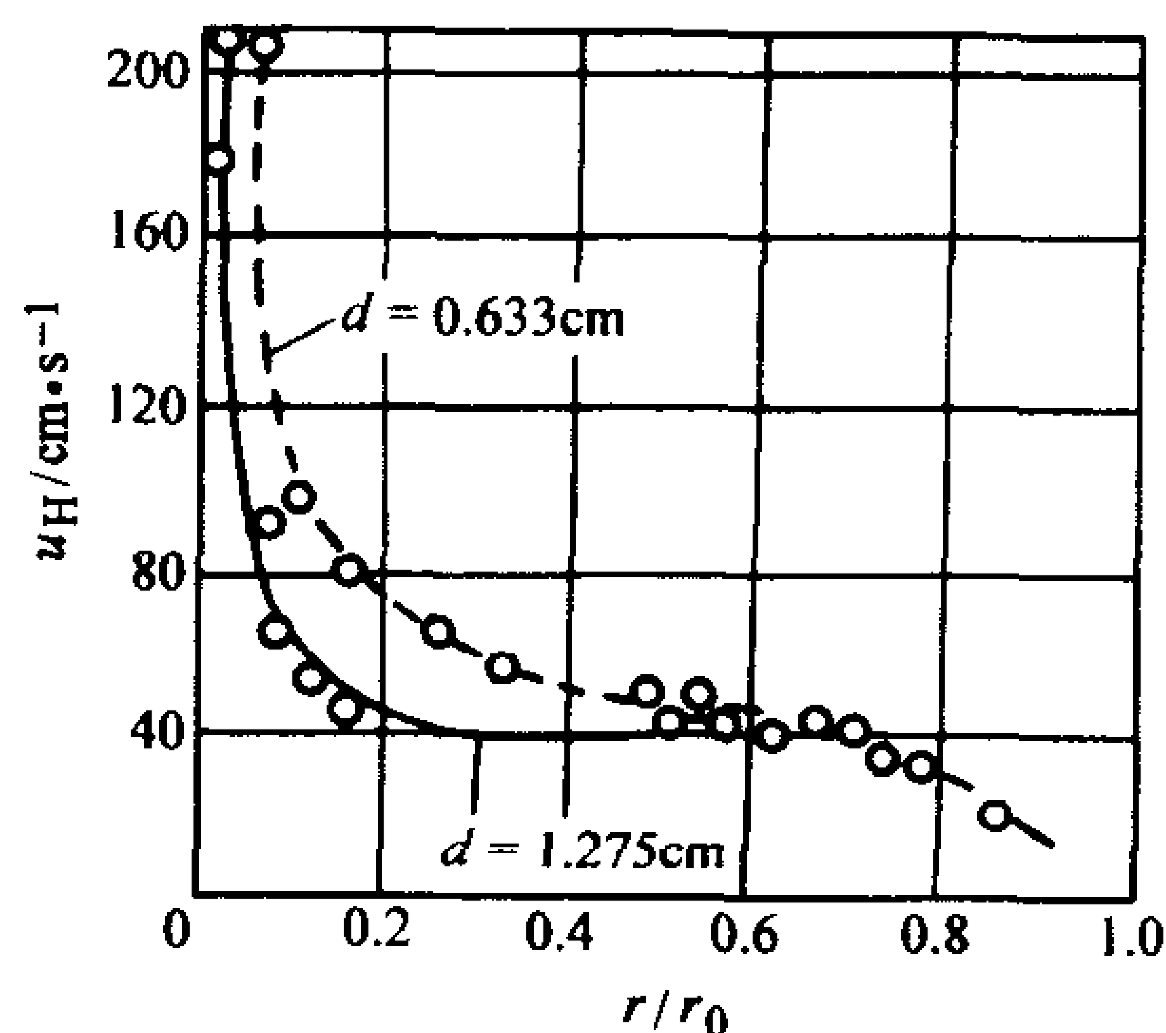


图 3-7 在本生灯火焰中各区域的火焰正常传播速度（可燃气体混合物是体积分数为 4.18% 丙烷的空气混合物）

再次，当可燃气体混合物中的含氧量不同时，外界介质将影响火焰锥体的形状，特别是在可燃气体混合物中的含氧量不足时，外界介质的影响更为显著。

用本生灯来测量可燃气体混合物的正常传播速度虽有上述缺点，但是该方法很简便，并且数值较准确，所以仍被广泛地采用。

表 3-1 是在温度为 293K 及压力在 101kPa 下可燃气体和空气混合物的火焰前沿移动的正常传播速度值。

表 3-1 可燃气体和空气混合物在 293K 及 101kPa 下的火焰前沿移动的正常传播速度值

可燃气体	火焰正常传播速度 u_H/m·s^{-1}
H_2	1.6
CO	0.30
CH_4	0.28
C_2H_2	1.0
C_2H_4	0.5

3.3 火焰正常传播的理论

研究火焰正常传播的理论的目的，就是为了找到层流火焰速度 u_H。这是本节介绍的几个理论的宗旨。

3.3.1 用于简化近似分析的热理论

温度为 T_0，密度为 ρ_0 的未燃可燃气体混合物以速度 u_0 进入燃烧室，如图 3-8 所示，并且其初速度 u_0 使可燃气体混合物维持层流流动工况。假如未燃的可燃气体混合物的初速度 u_0 恰好使火焰前沿静止不动，则初速度 u_0 即为火焰前沿移动的正常传播速度。

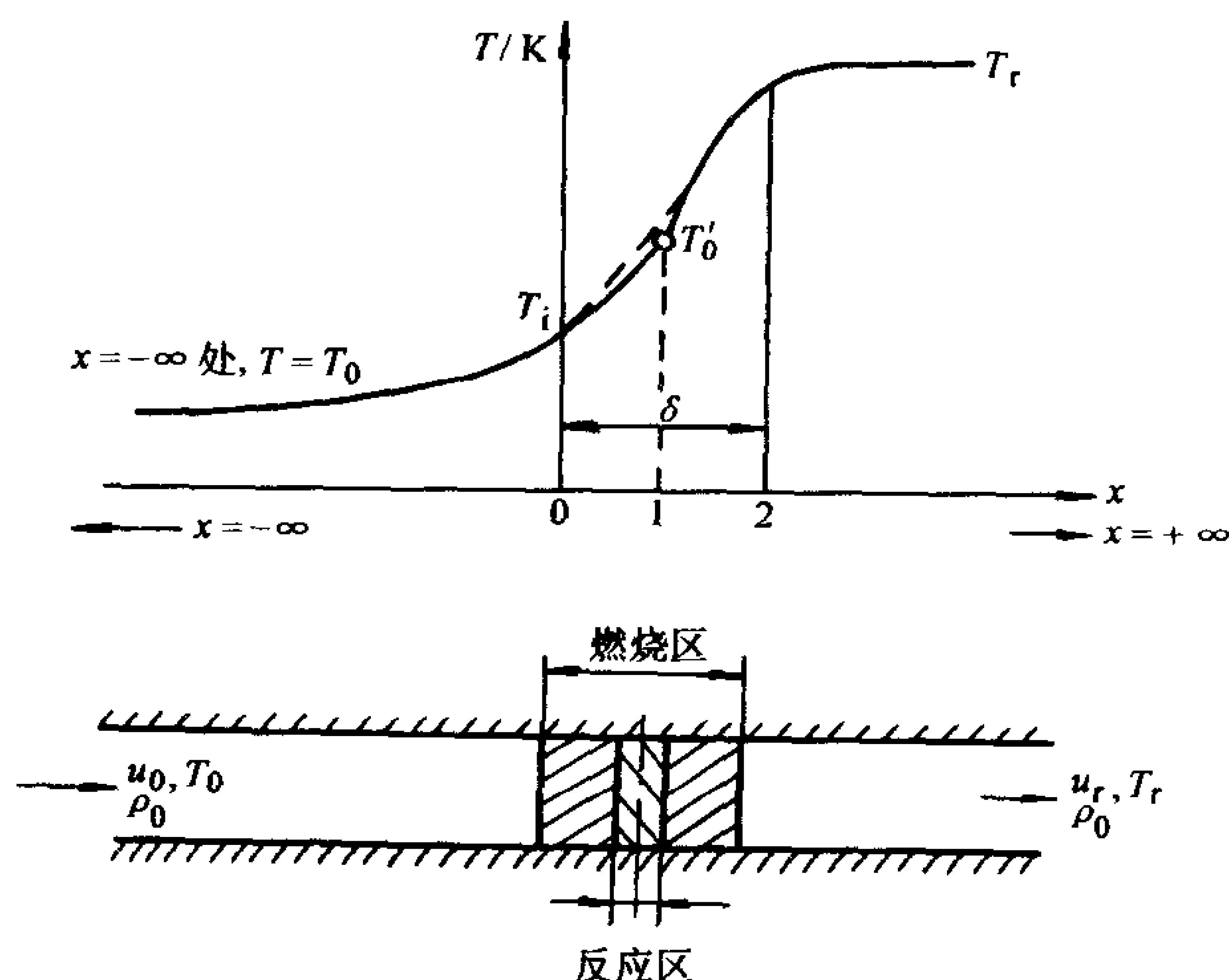


图 3-8　在各区中的温度分布

$-\infty < x \leqslant 0$—预热区　$0 \leqslant x \leqslant \delta$—反应区　$\delta \leqslant x < +\infty$—产物区

T_0—可燃气体混合物的初温　T_r—可燃气体混合物的燃烧温度

由于燃烧区内可燃气体混合物经化学反应后所析出的热量不断地以分子热运动的导热方式传递给未燃气体混合物，使后者的温度自初温 T_0 不断地升高，如图 3-8 所示，未燃气体混合物的温度沿着横坐标自 $-\infty$ 到 0 的范围内不断升高，假如在 $x=0$ 处可燃气体混合物的温度达到着火温度 T_i，则气体混合物即开始化学反应。

关于可燃气体混合物在开始着火之前的温度升高规律可由下列关系求得。

在稳定工况下，计及系统中有化学反应时的一元导热微分方程式为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)-c_p\rho_x u_x\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}+Qw=0 \tag{3-23}$$

式中 λ——介质的热导率，单位为 W/（m·K）；

c_p——介质的比定压热容，单位为 J/（kg·K）；

u_x——在 x 处介质的流速，单位为 m/s；

ρ_x——在 x 处介质的密度，单位为 kg/m^3；

w——可燃气体混合物的化学反应速率，单位为 l/s；

Q——可燃气体混合物的化学反应热效应，单位为 J/m^3。

假定燃烧室内的流通截面不变时，则由介质的连续性方程（3-1）可知

$$\rho_0 u_0=\rho_x u_x \tag{3-24}$$

将式（3-24）代入式（3-23）可知

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)-c_p\rho_0 u_0\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}+Qw=0 \tag{3-25}$$

x 在 $-\infty\sim0$ 范围内，可燃气体混合物并没有发生化学反应，故式（3-24）可改写为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)-c_p\rho_0 u_0\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}=0 \tag{3-26}$$

故可燃气体混合物在 $-\infty\sim0$ 范围内的温度变化规律可由式（3-26）的微分方程式求解。其边界条件为

1）在 $x=-\infty$ 处 $$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}=0 \text{ 及 } T=T_0 \tag{3-27}$$

2）在 $x=0$ 处 $$T=T_i \tag{3-28}$$

对式（3-26）进行积分，并令 $x=0$ 处的温度梯度为 $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}$，得

$$\int_0^{\lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}}\mathrm{d}\left(\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)=+c_p\rho_0 u_0\int_{T_0}^{T}\mathrm{d}T$$

即
$$\lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}=+c_p\rho_0 u_0(T-T_0) \tag{3-29}$$

再对式（3-29）进行积分，得

$$\int_{T_0}^{T}\frac{\lambda\mathrm{d}T}{T-T_0}=+c_p\rho_0 u_0\int_{-\infty}^{x}\mathrm{d}x$$

即
$$T=T_0+(T_i-T_0)\,\mathrm{e}^{+\frac{\rho_0 u_0 c_p}{\bar{\lambda}}x} \tag{3-30}$$

式中 $\bar{\lambda}$——表示介质在 $x=-\infty$ 到 x 之间内的平均热导率，单位为 W/（m·K）。

从式（3-30）可知，可燃气体混合物在着火前的温度变化是按指数的规律

升高的。

当可燃气体混合物着火后，其温度曲线即平稳上升，从可燃气体混合物初温 T_0 升高到燃烧产物的温度 T_r，在化学反应过程中，其可燃物的浓度亦相应改变。将 T_i 至 T_r 之间的区域称为**燃烧区**，即图 3-8 中所示的 0～2 的区域。应当指出，在整个燃烧区域中，其可燃气体混合物的化学反应速率是不同的。由于化学反应速率 w 不仅与温度有关，并且还与可燃物的浓度有关。在着火处附近，虽然可燃物的浓度最大，但是该处的温度较低，所以可燃混合物在着火后的一段距离内只进行缓慢的化学反应；而在燃烧区的末端，其温度虽然已达到很高的数值，但可燃物可看为完全消耗掉了，所以在燃烧区域的末端必然没有化学反应。可见，化学反应速率达到最大时的温度是燃烧温度 T_r。如图 3-8 所示，反应速率最大的区域为略低于燃烧温度 T_r 的某一温度 T_i 附近，该区域称为**反应区**。

现近似地假定在燃烧区域内的温度按直线规律升高，如图 3-8 中的虚线所示，则在燃烧区域中的温度梯度（单位为 K/m）为

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_{\substack{x=0\\x=\delta}} = \frac{T_r - T_i}{\delta} \tag{3-31}$$

式中　δ——表示燃烧区的宽度，单位为 m。

式（3-31）所表示的燃烧区域中的温度梯度可近似地代替式（3-29）中的 $x=0$ 处的温度梯度，即得

$$u_0 = \frac{\overline{\lambda}}{c_p \rho_0} \frac{1}{\delta} \frac{T_r - T_i}{T_i - T_0} \tag{3-32}$$

假定在单位时间内流入燃烧区的可燃气体混合物完全在该区域中进行化学反应，故可写出下式

$$\overline{w}\delta = u_0 c_0 \tag{3-33}$$

式中　$\overline{w}$——表示可燃气体混合物在燃烧区域中的平均化学反应速率，单位为 mol/m³·s；

c_0——表示可燃气体混合物的初始浓度，单位为 mol/m³。

将式（3-33）代入式（3-32），得

$$u_0 = \sqrt{\frac{\overline{\lambda}}{c_p \rho_0 c_0}\left(\frac{T_r - T_i}{T_i - T_0}\right)\overline{w}} \tag{3-34}$$

如果令介质的平均热扩散率 $\overline{a} = \dfrac{\overline{\lambda}}{c_p \rho}$，及可燃气体混合物在燃烧区域中的化学反应时间为 t，则 $t \propto \dfrac{1}{w}$，故式（3-34）可近似地写为

$$u_H = u_0 \propto \sqrt{\frac{a}{t}} \tag{3-35}$$

从以上所得的结果来看，对于给定的可燃气体混合物，如果不考虑燃烧室以及外界的影响，则其火焰前沿移动的正常传播速度可看为可燃混合物的主要物理化学特征。虽然该结果的前提有一系列的近似假定，但还能作出如下定性的结论：

1）火焰前沿移动的正常传播速度与其平均热导率的平方根成正比。而与其比定压热容 c_p 的平方根成反比。因此，火焰正常传播速度与气体混合物的物理常数有关。例如，由于氢气的热导率要比其他气体大6倍左右，所以在条件相同的情况下，氢气应有最大的燃烧速度。

2）一方面，火焰正常传播速度随着差值（$T_i - T_0$）的减小而增加。因此，如果将气体预先加热后再送入燃烧室，则其火焰正常传播速度就能得以提高；若将气体混合物预先加热到 T_i，则火焰正常传播速度就趋向于无限大。另一方面，火焰正常传播速度随着燃烧室中的燃烧温度 T_r 的降低而减小。这是由于燃烧区内放出的热量不足以去加热未燃的可燃混合物，因此，在 $T_r = T_i$ 的条件下，火焰正常传播速度等于零。

3）可燃气体混合物的热效应及化学反应速率亦显著地影响着火焰正常传播速度。从结论2）及式（3-34）可知，在可燃气体混合物的热效应及化学反应速率降低的情况下，火焰正常传播速度数值亦变小。

4）由以上的分析可知，可燃气体混合物的过量空气系数亦将影响其火焰正常传播速度。当可燃混合物中的空气含量不足（$\alpha<1$）或过多时（$\alpha>1$），都会使燃烧温度 T_r 降低，因而亦降低火焰正常传播速度。

关于影响火焰正常传播速度的因素将在下节中详细分析。

3.3.2 泽利多维奇（Zel′dovich）等的分区近似解法

同样，泽利多维奇将火焰分为两个区域——预热区和反应区。但与前面的分析不同的是将组分守恒方程与能量方程联立，而不是仅考虑能量方程，其基本假定是：

1）压力不变；

2）反应过程中物质的量不变；

3）物性参数 c_p 和 λ 为常数；

4）$\lambda/\rho c_p = D$，即 $Le = 1$；

5）火焰为一维稳定火焰。

如图3-9所示，在预热区中其热量方程为

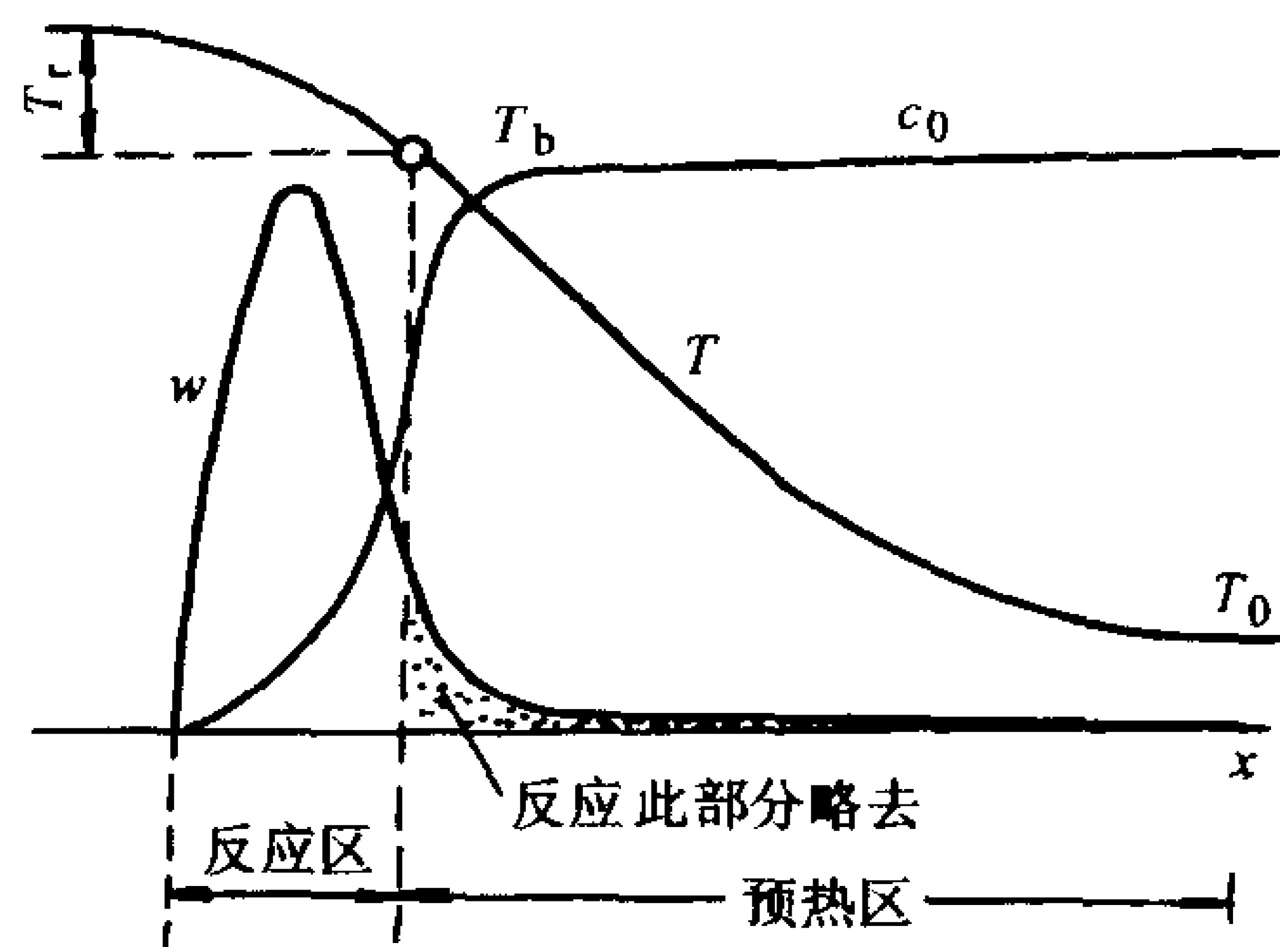


图 3-9　一维层流火焰结构的泽利多维奇-弗兰克（Frank）-卡梅涅茨基（Kamenetsky）热理论模型

$$\rho_0 u_H c_p \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) \tag{3-36}$$

边界条件为 $x \to -\infty$时，$T \to T_0$，$\dfrac{dT}{dx} \to 0$。

假定 T_b 代表预热区边界处的温度，则对式（3-36）进行积分，有

$$\rho_0 u_H c_p (T_b - T_0) = \lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_b \tag{3-37}$$

反应区的近似能量方程为

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) + wq = 0 \tag{3-38}$$

根据基本假定 3)，有 λ = 常数，则

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dT}{dx}\right) = \frac{dT}{dx}\frac{d}{dT}\left(\frac{dT}{dx}\right) = \frac{1}{2}\frac{d}{dT}\left[\left(\frac{dT}{dx}\right)^2\right] \tag{3-39}$$

反应区初始边界条件是：$T = T_b$，$\dfrac{dT}{dx} = \left(\dfrac{dT}{dx}\right)_b$。对式（3-39）在反应区中积分，有

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_b = \sqrt{\frac{2}{\lambda}\int_{T_b}^{T_r} wq\,dT} \tag{3-40}$$

比较式（3-40）和式（3-37），则

$$u_H = \frac{\lambda}{\rho_0 c_p (T_b - T_0)}\sqrt{\frac{2}{\lambda}\int_{T_b}^{T_r} wq\,dT} = \sqrt{\frac{2\lambda}{\rho_0^2 c_p^2 (T_b - T_0)}\int_{T_b}^{T_r} wq\,dT} \tag{3-41}$$

要从上式求解 u_H，必须已知 T_b，根据

$$\int_{T_0}^{T_b} wq\,dT = 0$$

则有

$$\int_{T_b}^{T_r} wq\mathrm{d}T = \int_{T_b}^{T_r} wq\mathrm{d}T$$

在分析中，泽利多维奇等提出：着火温度与火焰温度非常接近，即

$$T_b - T_0 \approx T_r - T_0$$

则火焰传播速度 u_H 也可表示为

$$u_H = \sqrt{\frac{2\lambda\int_{T_0}^{T_r} wq\mathrm{d}T}{\rho_0^2 c_p^2 (T_r - T_0)}} \tag{3-42}$$

设化学反应为 n 级反应，由于反应速率为

$$w = k_0 c^n \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{3-43}$$

且有

$$\frac{c}{c_0} = \frac{T_r - T}{T_r - T_0}\rho$$

则

$$w = k_0 c_0^n \rho^n \left(\frac{T_r - T}{T_r - T_0}\right)^n \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}$$

对上式进行指数展开，并对式（3-42）中的积分项求解则有

$$\int_{T_b}^{T_r} wq\mathrm{d}T = w_0\left(\frac{T_0}{T_r}\right)^n \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{T_0}\right)}(T_r - T_0)\frac{n!}{B^{n+1}} \tag{3-44}$$

式中　B 定义为　$B = \frac{E_a}{RT_r^2}(T_r - T_0)$

将式（3-44）代入式（3-42），则得到

$$u_H = \sqrt{\frac{2n!}{B^{n+1}}\frac{\lambda w_{S0} q}{\rho_0 c_p (T_r - T_0)}\left(\frac{T_0}{T_r}\right)^n \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r}-\frac{1}{T_0}\right)}} \tag{3-45}$$

式中　$w_{S0} = \frac{w_0 (T_r - T_0)}{\rho_0 c_p q}$。

此式对于 $n \neq$ 整数时，无法得出正确值。但该式可以用来分析各种因素对火焰传播速度的影响，预测出火焰传播速度的变化趋势。

3.3.3 火焰传播的精确解法

由董道义所建立的精确解法，是对层流火焰基本方程直接进行精确求解。

层流火焰传播方程为

$$\rho_0 u_H c_p \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right) + wq \tag{3-46}$$

边界条件为，$x=-\infty$，$T=T_0$，$c=c_0$

$$x=+\infty, T=T_r, c=0$$

将式（3-46）积分求解，得

$$\rho_0 u_H c_p (T_r - T_0) = q\int_{-\infty}^{+\infty} w \mathrm{d}x$$

即

$$\rho_0 u_H c_p (T_r - T_0) = q\int_{T_0}^{T_r} w \mathrm{d}T/(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x) \tag{3-47}$$

为了获得精确解，董道义等人直接用迭代方法来求解。从式（3-47）可以看出，层流火焰传播速度最终取决于对温度的平均（不是对空间取平均）反应速率。求此平均反应速率，就是求式（3-47）右侧的积分值。从而求出层流火焰传播速度 u_H。若对式（3-46）由任意位置 x 值到 $x\to+\infty$ 积分，可得

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = \frac{q}{\lambda}\int_T^{T_r}\frac{w\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T/\mathrm{d}x} - \frac{\rho_0 c_p u_H}{\lambda}(T_r - T) \tag{3-48}$$

联立方程式（3-47）和式（3-48）就可以求解出未知值 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ 和 u_H。求解用迭代方法，忽略能量方程的对流项，且在 T 到 T_r 之间积分，有

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_1 \approx \sqrt{\frac{2q}{\lambda}\int_T^{T_r} w\mathrm{d}T} \tag{3-49}$$

将 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ 的第一次近似代入式（3-47），即可得到第一次迭代近似值（u_H）$_1$。将 $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_1$ 和（u_H）$_1$ 代入式（3-48）得 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ 第二次近似值 $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)_2$，反复进行，一直可以迭代到满足预定的精度为止。

用此迭代方法可以快速收敛，很快逼近近似值。

现证明上述精确解的第一次近似值（u_H）$_1$ 即为前面所述分区近似解的求解结果。

忽略对流项的能量方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right) + wq = 0 \tag{3-50}$$

积分可得

$$\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = q\int_x^{\infty} w\mathrm{d}x \tag{3-51}$$

由式（3-49）代入式（3-51），有

$$q\int_x^{\infty} w\mathrm{d}x = \sqrt{2\lambda q\int_T^{T_r} w\mathrm{d}T} \tag{3-52}$$

根据分区近似假定，这一近似适用于 $-\infty < x < +\infty$ 整个区域，则有

$$q\int_{-\infty}^{\infty} w\mathrm{d}x = \sqrt{2\lambda q\int_{T_0}^{T_r} w\mathrm{d}T} \tag{3-53}$$

从式（3-47）可知

$$q\int_{-\infty}^{+\infty} w\mathrm{d}x = \rho_0 u_H c_p (T_r - T_0)$$

即有

$$u_H = \sqrt{\frac{2\lambda q_S}{\rho_0^2 c_p^2 (T_r - T_0)^2}\int_{T_0}^{T_r} w\mathrm{d}T} \tag{3-54}$$

式中　$q_S = q\rho_0 c_p\ (T_r - T_0)$

显然式（3-54）与上面所述分区近似解法给出的式（3-42）结果完全相同。由此可以证明分区近似解是精确求解法的一个一次逼近值。而且从以上分析可知分区近似得到的 u_H 值将小于精确结果。

3.3.4　坦福特等的扩散理论

坦福特（Tanford）等假定：对于层流火焰中的某些反应，活性物质向未燃气体的扩散速度，能决定火焰速度的大小。他们对潮湿一氧化碳火焰中原子和自由基浓度的平衡态进行了计算，指出氢原子的平衡浓度是确定火焰速度的一个重要因素，并确定了质扩散和导热对火焰中产生氢原子的相对重要性，且证明扩散过程是可控制过程。在此基础上提出了火焰速度方程。

坦福特对水煤气 CO-O_2-N_2 火焰中 H 的平衡浓度进行了计算、作图并与约翰（John）所报导的火焰速度作了比较，发现 u_H 和 c_H 确有联系，并将 u_H 看成是氢原子浓度的函数。他们也考虑过整个火焰区域都出现活性基的两种机理，还评价了这两种机理的相对重要性：

1）热离解反应的局部产物浓度是温度的函数，因此取决于导热过程；

2）来自反应平衡区域的扩散。

作为 x 函数的氢原子浓度 c_H 按第一种机理计算时，需要建立起能够求解给出 T 和 x 函数关系的能量方程；再由 T（x）曲线，算出 c_H 可能达到的最大值。第二种机理则是通过求解组分守恒方程和相应的已燃和未燃端的边界条件，从而给出整个燃烧波内 c_H 的分布。

曾经有人对这两种不同机理得到的 c_H 分布进行过比较，发现无论是一氧化碳火焰还是氢火焰，来源于热锥解的氢原子浓度比距充分反应区不远处由于质扩散而来的氢原子浓度小 10%，在所得结果的基础上，假定决定性的因素是来自燃烧反应平衡区域的活性物质，即氢原子的扩散。在扩散理论的发展过程中，还作了进一步的假设：

1）活性物质的活化能近似为零；

2）所有活化自由基的浓度呈指数分布；

3）整个燃烧区域的平均温度为$0.7T_r$，且不变；

4）燃烧区域内气体的质扩散系数均为常数；

5）组分方程的源项表达式呈一级反应；

6）直链反应。

利用这些假设，便可导出如下的层流火焰速度的表达式

$$u_r \equiv u_0 = \sqrt{\frac{c_r}{x_p}\sum_i \frac{k_i p_i D_{i,0}}{B_i'}} \tag{3-55}$$

式中 p_i——自由基组分i的平衡分压；

$D_{i,0}$——i组分在未燃混合气初温下的质扩散系数；

k_i——i组分消耗时的比速率常数；

c_r——反应混合物的浓度；

x_p——产物的摩尔分数；

B_i'——与反应域中烟气的质扩散特性、化学动力参数及层流火焰速度有关的函数。

以上公式的一个明显的缺陷是：干一氧化碳混合物的火焰速度会因为自由基的浓度和分压为零而趋于零。因此坦福特等假定存在着一个与自由基浓度无关而与火焰速度有关的常数，并把它写入式（3-55）中，即B_i'。如在潮湿一氧化碳火焰中只考虑H和OH离子，就可得到

$$u_H = 17 + \sqrt{\frac{c_r}{x_p}\left(\frac{k_H p_H D_{H,0}}{B_H'} + \frac{k_{OH} p_{OH} D_{OH,0}}{B_{OH}'}\right)} \tag{3-56}$$

因为B_H'和B_{OH}'都是u_H的函数，所以式（3-56）是计算u_H的隐含方程式。对湿CO-O_2-N_2混合物，其火焰速度在25～106cm/s间变化。用式（3-56）计算所得到的u_{H2}值，其误差小于25%。以同样的方式，将方程（3-55）用于H_2的燃烧过程，其结果具有相同的精度。

多戈尔（Dugger）曾把火焰的速度当作初温的函数，对甲烷空气和乙烯空气的火焰速度作过测量，并且还将试验数据分别与按泽利多维奇-弗兰克-卡梅涅茨基理论和按坦福特-皮斯（Tanford-Pease）理论所作的计算结果进行了比较。比较中，多戈尔假定关键反应是一个双分子反应，为了验证温度的影响，他重新整理了泽利多维奇-弗兰克-卡梅涅茨基-谢苗诺夫（Zel′dovich-Frank-Kamenetsky-Semenov）二级反应方程，并且用空气的有关数据估算了温度相关项。由此，他导出

$$u_H \propto \sqrt{\frac{T_0^2 T_r^{4.9} e^{-E_a/R_u T_r}}{(T_r - T_0)^3}} \tag{3-57}$$

在应用坦福特-皮斯方程时，多戈尔假定：只有 p_i、$D_{i,m}$和反应物分子的数密度才与温度有关，依据坦福特-皮斯理论，为了预测温度对火焰速度的相对影响，多戈尔所提的表达式为

$$u_H \propto \sqrt{\left(\sum k_i p_i D_{i,m}\right) T_0^2 T_r^{-1.33}} \tag{3-58}$$

式中　$D_{i,m}$——温度为$0.7T_r$时的质量扩散系数。

图 3-10 同时给出了用坦福特-皮斯理论和泽利多维奇-弗兰克-卡梅涅茨基-谢苗诺夫理论得到的结果。用这两种理论都可用来解释初温对火焰速度的影响，没有太大的区别。

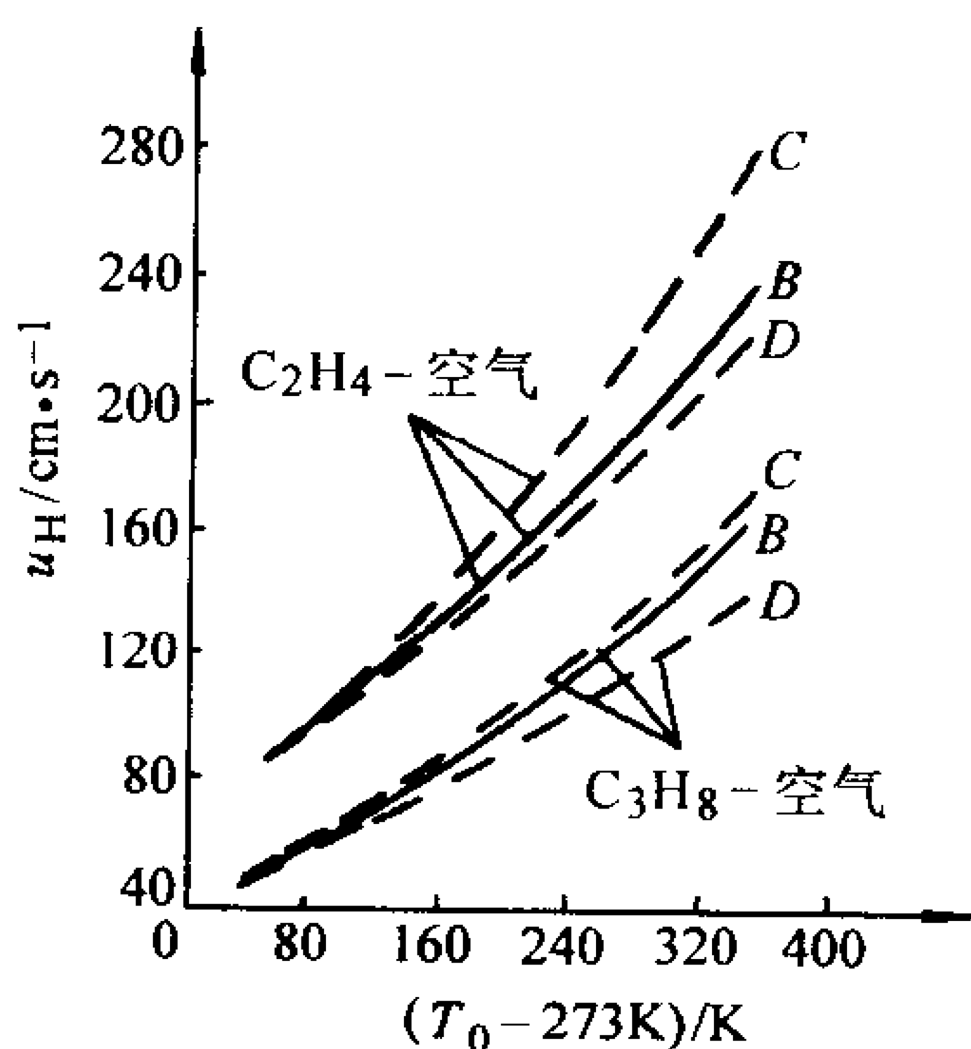


图 3-10　u_H 随 T_0 变化关系的计算结果与实测值的比较

$\Sigma p_i D_{i,m} = 6.5p_H + p_{OH} + p_0$

AB—实验数据　AC—泽利多维奇-弗兰克-卡梅涅茨基-谢苗诺夫方法　AD—坦福特-皮斯方法

3.4　火焰正常传播速度

3.4.1　影响火焰正常传播速度的主要因素

上面的理论分析已经证明，火焰正常传播速度 u_H 是可燃气体的一个物理化学特性参数，它要受到可燃混合气本身的特性、压力、组成结构、温度、惰性气体含量、添加剂等各种因素的影响。

3.4.1.1　过剩空气系数的影响

可燃气体混合物的正常传播速度 u_H 将随着过剩空气系数 α 改变而改变。对于各种不同可燃气体混合物，其最大的火焰正常传播速度并非处于可燃气体混合物的过剩空气系数 α 等于 1 的情况。实验表明，可燃气体混合物最大的火焰正常传播速度发生在含可燃物体积分数比化学计量数大的混合物中（即 $\alpha<1$）。这一现象至今尚未有令人满意的解释。一般认为可能的原因有：最高燃烧温度

T_r 也是偏向富燃烧区的；在燃料比较富裕的情况下，火焰中自由基 H，OH 等浓度较大，链反应的链断裂率较少，因而反应速率较快。实验表明，一般的碳氢化合物 u_{Hmax} 的值发生在 $\alpha=0.96$ 处，且该 α 值不随压力与温度改变。

图 3-11 示出了典型的各种不同燃料在空气中的火焰正常传播速度的试验值。图中所示结果证实了以上结论，对于任何燃料都存在一个最大的 u_{Hmax}。

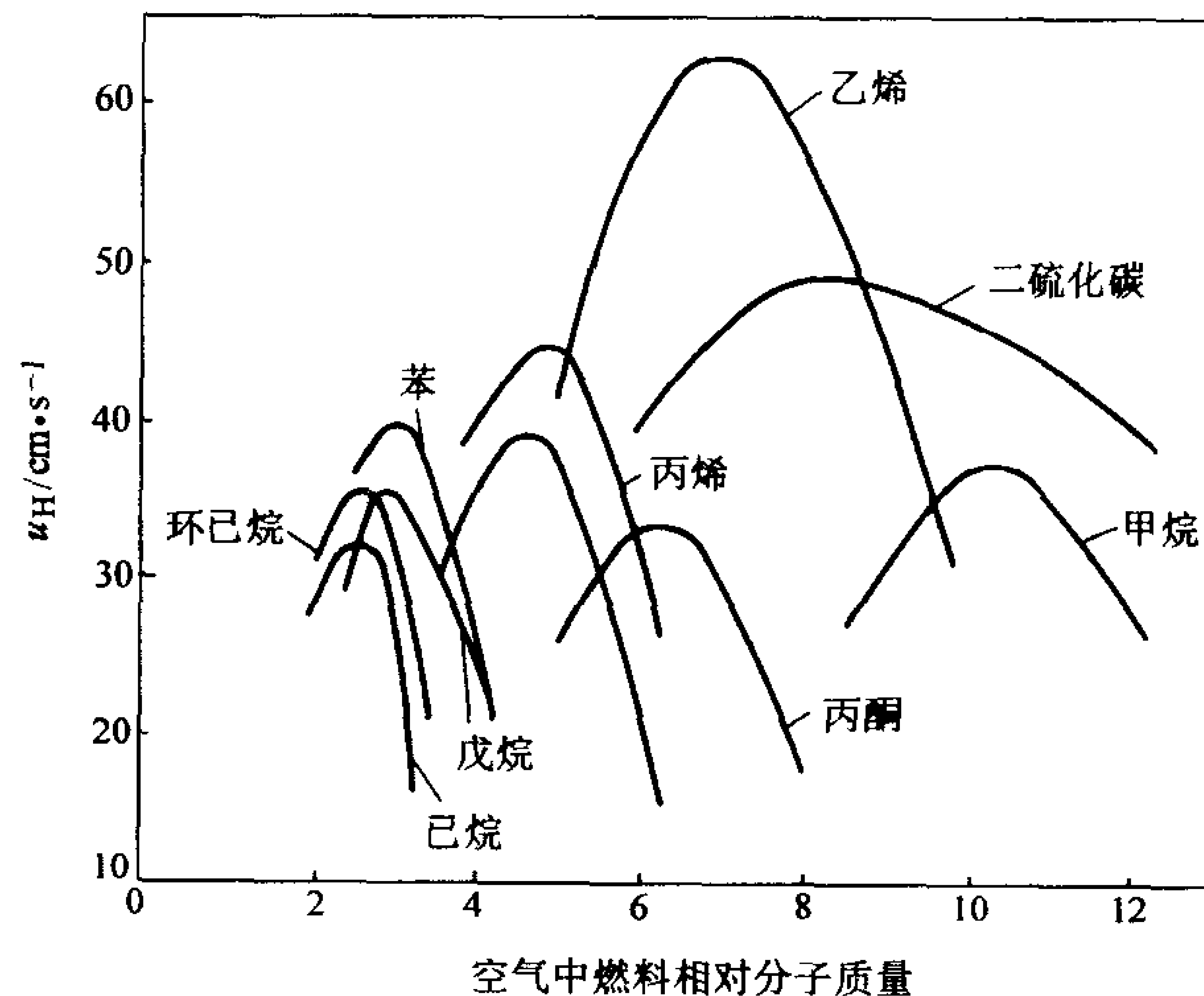


图 3-11　烃类燃料在空气中的层流火焰传播速度

3.4.1.2　燃料化学结构的影响

从图 3-11 可以看出，不同的燃料对火焰正常传播速度影响很大，从图中可以看出一个规律，燃料的相对分子质量越大，可燃性的范围就越窄。图 3-12 显示了三族燃料的最大火焰速度与其分子中的碳原子数的关系，即对于饱和碳氢化合物（烷烃类），其最大火焰速度（0.7m/s）几乎与分子中的碳原子数 n 无关；而对于一些非饱和碳氢化合物（无论是烯烃还是炔烃类），碳原子数较小的燃料，其层流火焰速度却较大。当 n 增大到 4 时，u_H 的值将陡降，而后，随 n 进一步增大而缓慢下降，直到 $n\geqslant8$ 时，就接近于饱和碳氢化合物的 u_H 值。

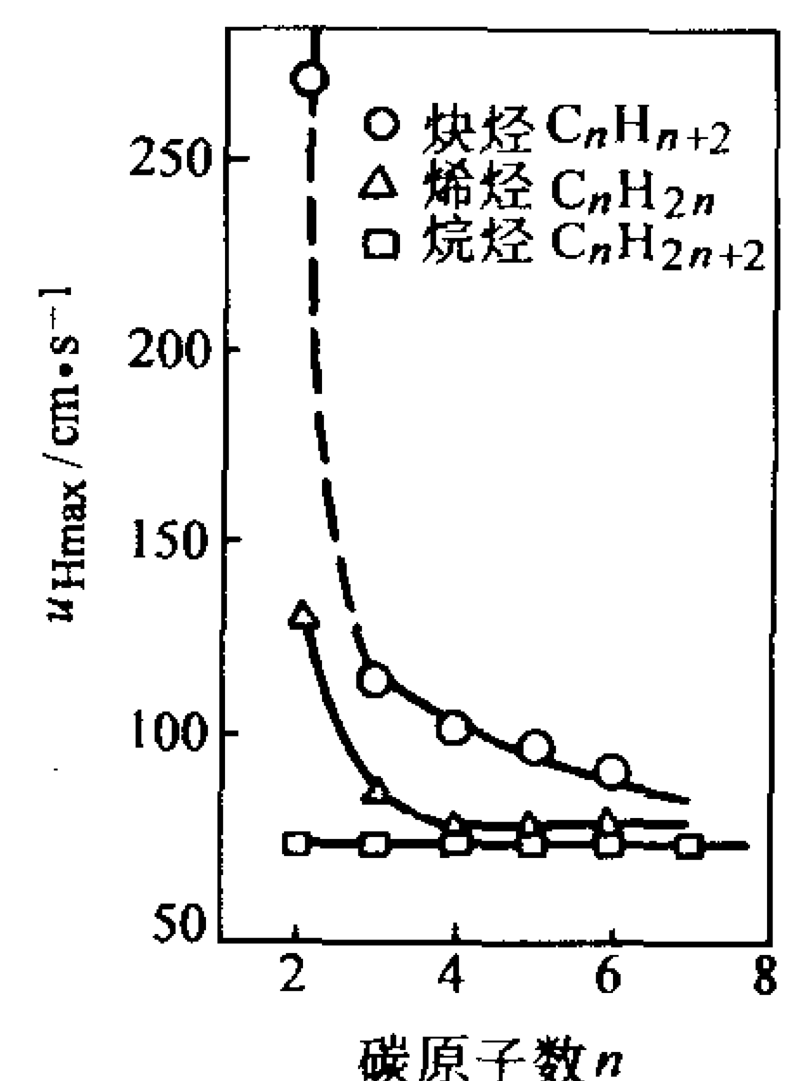


图 3-12　分子中碳原子个数对最大火焰速度的影响

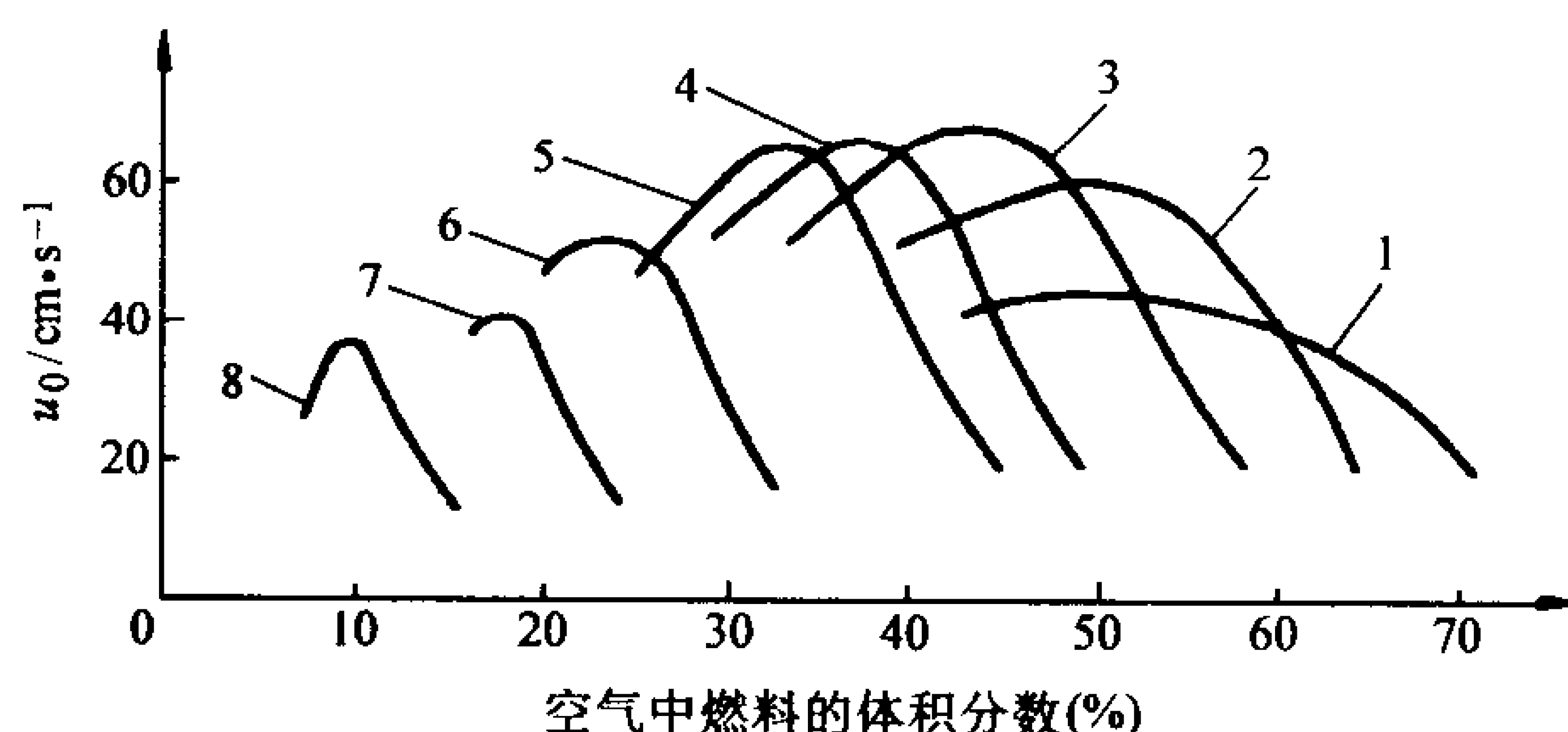
由上面结果可以看出，燃料分子结构对 u_H 有很显著的影响。各种燃料中的碳原子数对层流火焰速度的影响不是通过火焰温度来实现的。因为大多数燃料的绝热火焰温度，都在 2000K 左右，其活化能也在167kJ/mol

左右。因此，u_H 的差异是由热扩散性不同所造成的，这种热扩散性是燃料相对分子质量的函数。

3.4.1.3　添加剂的影响

采用添加剂的主要目的是提高着火温度及缓和过早着火和爆震的趋势，添加剂对火焰速度只有轻微的影响。但对潮湿一氧化碳所作的研究表明，只要添加少量的氢或含氢燃料，火焰速度就会明显提高。坦福特和皮斯就曾发现，少量水的存在对CO的反应有着显著的影响，并且用扩散理论讨论过这种现象。抗爆震的化合物常用来减缓低温下的氧化反应，同时还可作为稀释剂。用来控制高温反应的添加剂，对火焰速度则无太大影响。一般，把几种不同的燃料混合起来对 u_H 的影响也不大。但是，如果添加的惰性物质能改变燃料的扩散系数 α，则会对火焰速度产生明显影响。

图3-13则示出了在CO/空气的混合气中加入 CH_4 后的 u_0 变化规律，从图中可以看出，仅当体积分数为5%的CO被 CH_4 取代时，u_0 曲线增加最多。反过来，若主要成分为 CH_4 时，加入少量CO对 u_0 的影响就不是很大。所以，不是任何反应添加剂都能提高火焰传播速度，而要看其加入后能否激发更多的活性粒子。



曲线		1	2	3	4	5	6	7	8
体积分数(%)	CO	100	96	95	90	85	70	50	0
	CH_4	0	4	5	10	15	30	50	100

图3-13　CH_4 对CO/空气火焰传播速度的影响

若有两种以上具有相同火焰传播速度的混气互相混合时，不论其混合比例如何，混合后的气体火焰速度仍能保持不变。而当原来混气火焰速度不同，若各燃料的性质相差又不太大，则混合后气体火焰速度当介于原来各混气传播速度之间。

3.4.1.4　混合可燃物初始温度 T_0 的影响

提高可燃物初始温度 T_0 可以大大促进化学反应速率，从而增大 u_H。图3-14定性地给出了 T_0 对 u_H 的影响。

$$u_H \propto e^{-E_a/2RT_r} \tag{3-59}$$

混合气初温 T_0 对 u_H 的影响通过燃烧温度 T_r（$T_r = T_0 + qc_0/c_p$）对反应速率的影响反映出来。实践结果证明了这一论断，多戈尔等人对三种混合物进行了一系列试验以揭示 u_H 与 T_0 的关系。图 3-15 表明，对所有这三种碳氢化合物而言，u_H 都随 T_0 的升高而增大。试验结果可以用如下关系式表示

$$u_H \propto T_0^m \tag{3-60}$$

式中　指数 m——1.5～2。

u_H 随 T_0 的升高而增大的原因主要是由于预热的影响。一般说来，对反应物的预热不会明显地改变 T_r，这是由于释热项 $a_0 q/\rho_0$ 基本上为定值，并且此项要比 $c_p T_0$ 大得多。从 T_r 计算式可以看出：预热不会使 T_r 变化太大。实际上，即使 T_r 有微小变化也会明显地改变 u_H，这将在下面讨论。

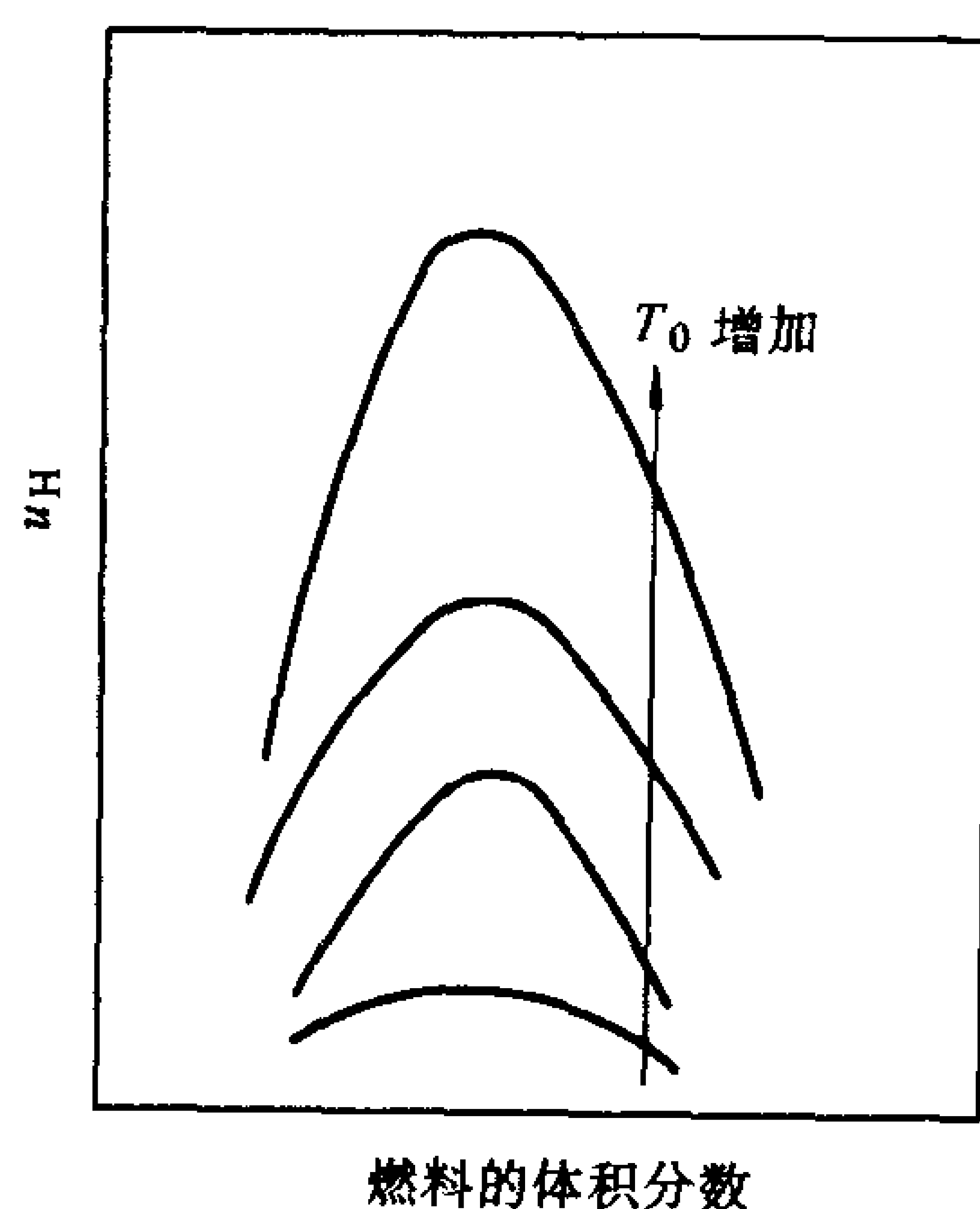


图 3-14　温度对 u_H 的影响

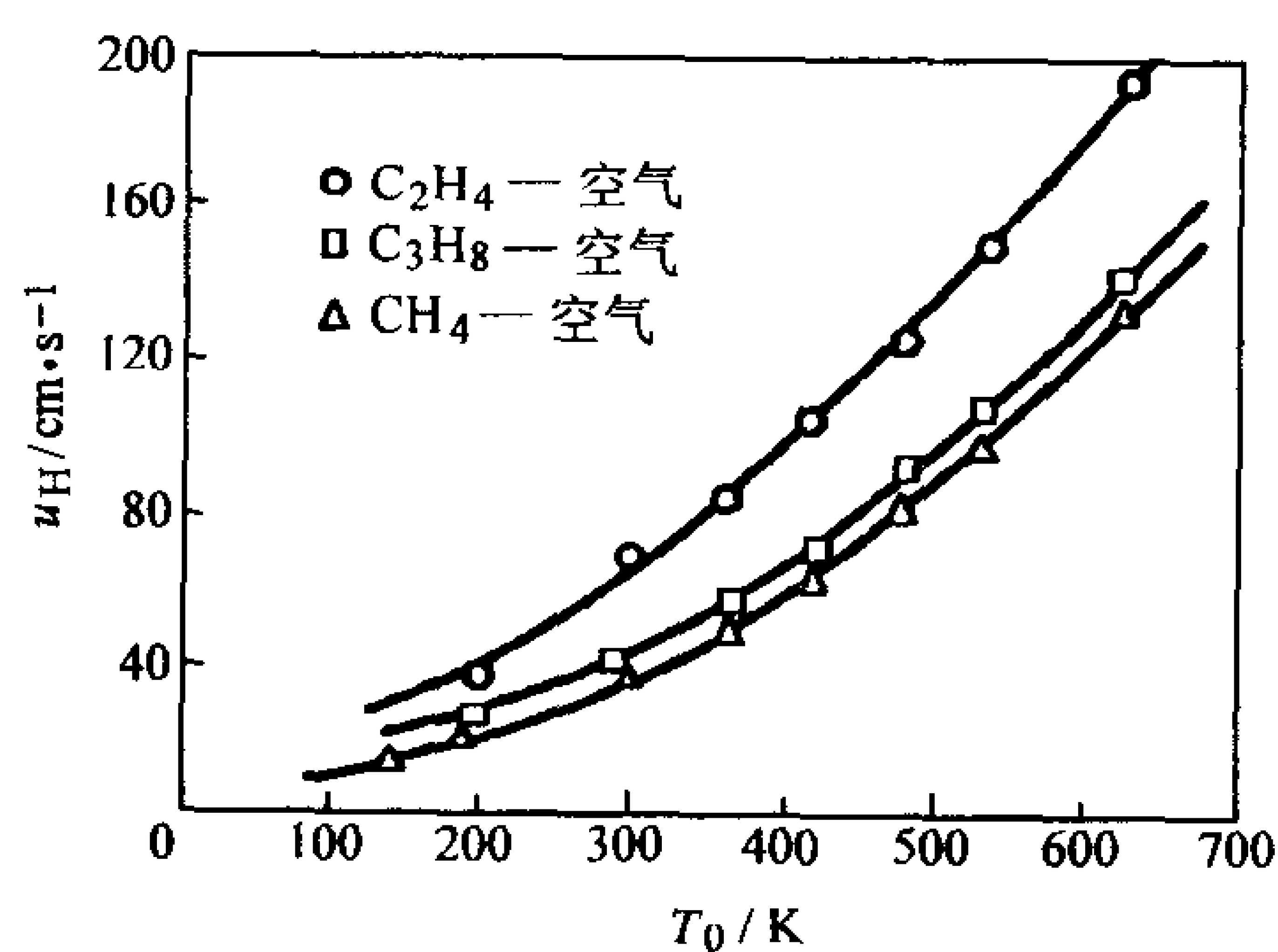


图 3-15　初温对火焰速度的影响

3.4.1.5　火焰温度的影响

图 3-16 表示几种混合物的最大火焰速度与火焰温度的关系。显然，T_r 对 u_H 的影响是很强的。可以说 u_H 主要取决于 T_r。

实践证明，当 T_r 超过 2773K 时，这时火焰温度的影响已经不符合热力理论了。因为在高温下，离解反应易于进行，从而使自由基的浓度大大增加。作为链载体的自由基的扩散，既促进了反应，又增强了火焰传播。而且，基团相对原子质量之和越小的自由基扩散越容易，因而对火焰传播的影响也越大。许多实际火焰的数据都证明，H 原子浓度的增加对增大火焰传播速度的作用十分显著。例如，加水蒸气或加氢的 CO/O_2 火焰的传播速度要比一般的 CO/O_2 火焰的传播速度快得多，原因就在于自由基 H 和 OH 扩散的结果。火焰中自由基浓度

比同样温度下未反应的燃料或氧化剂中的自由基浓度要高得多。图 3-17 表示 H 原子浓度对各种可燃物火焰传播速度的影响。

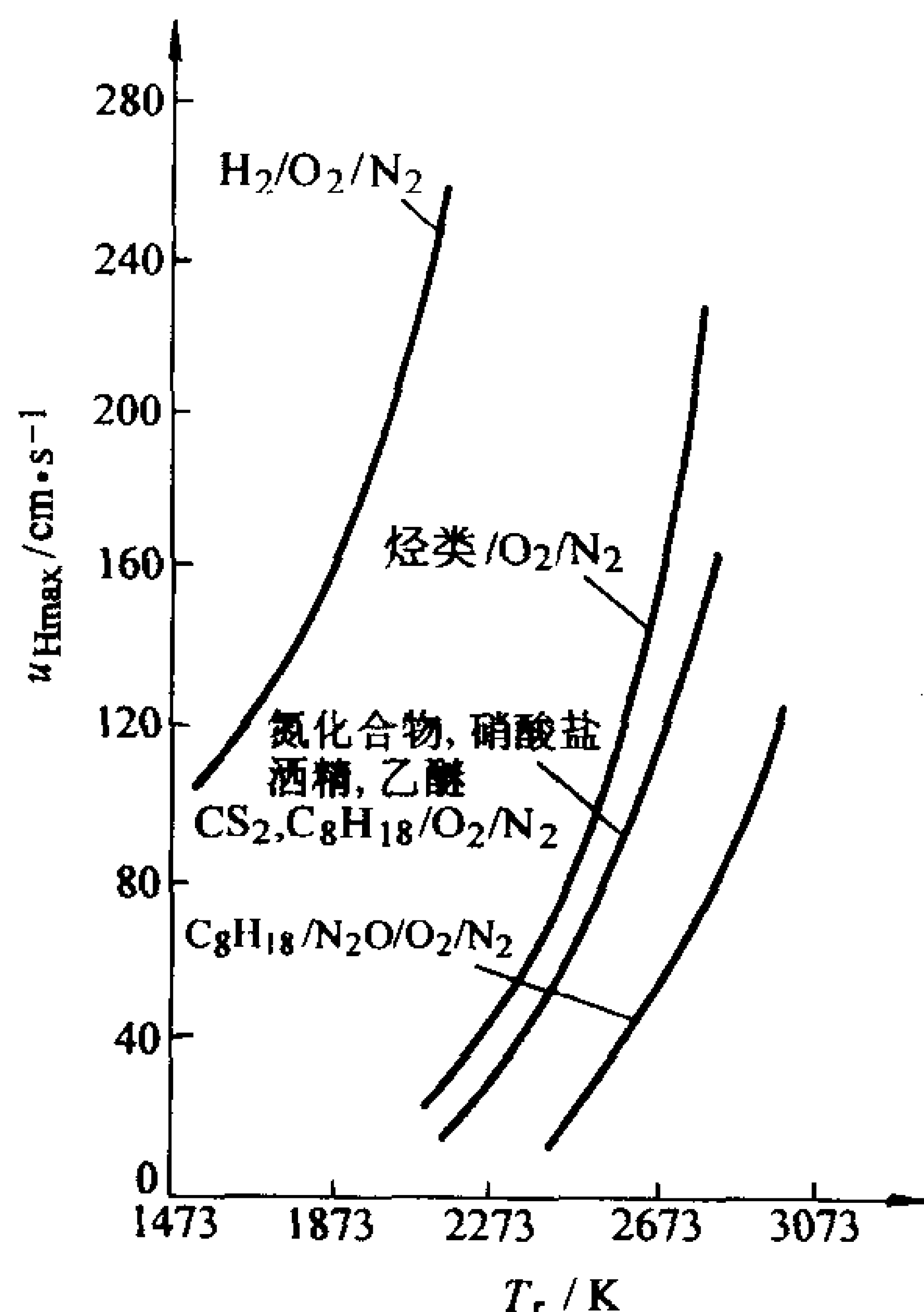


图 3-16 火焰温度对火焰传播速度的影响

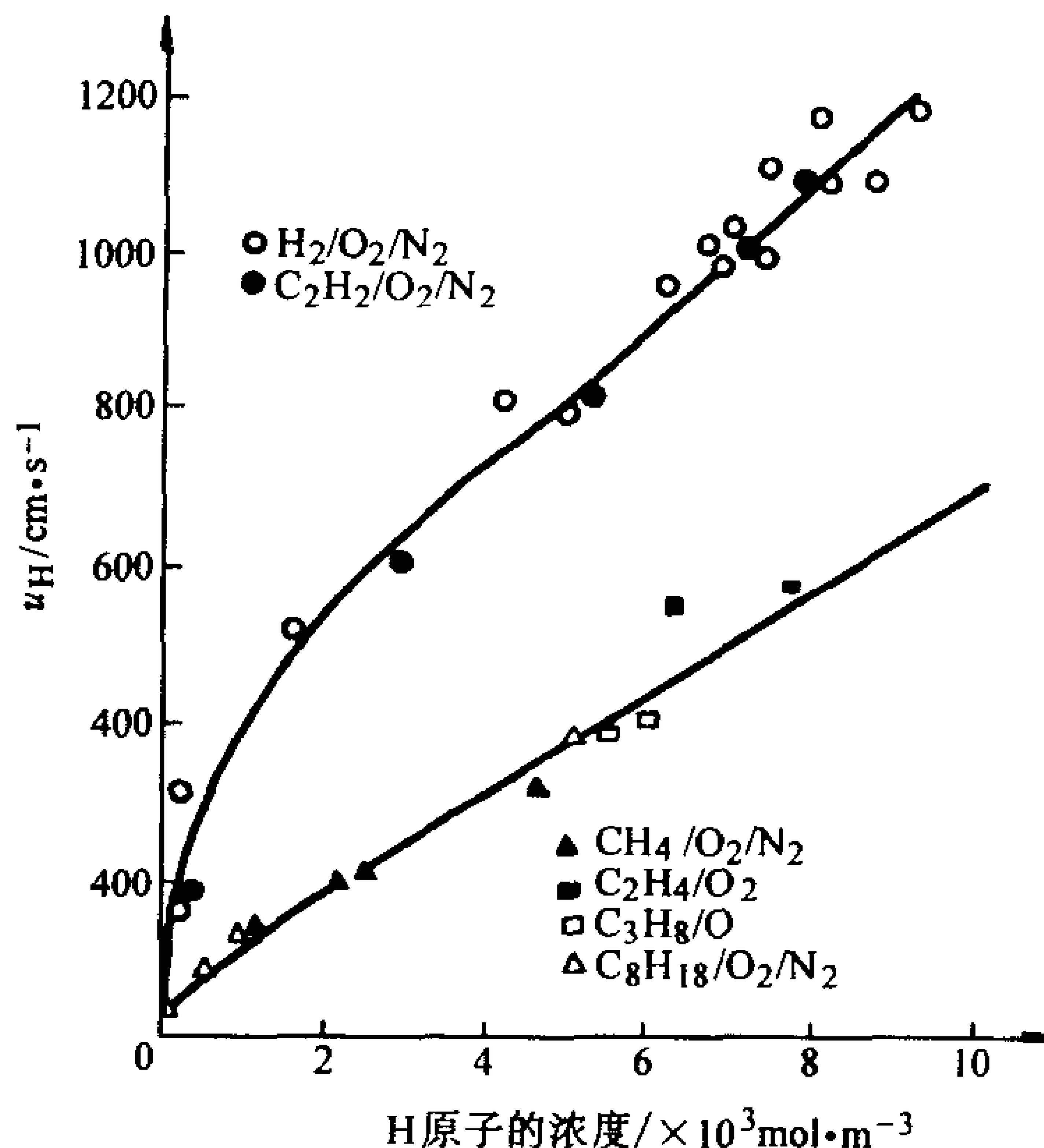


图 3-17 可燃预混气中 H 原子浓度对层流火焰传播速度的影响

3.4.1.6 压力的影响

研究压力对燃烧过程的影响在工程应用中具有很重要的实际意义。因为增加压力一般都能提高燃烧强度，缩小燃烧设备的体积；另外，一些高空飞行器的燃烧室又都在低压下工作，所以讨论压力对火焰传播速度的影响有助于解决在不同压力下复杂的工程燃烧问题。

因为火焰传播速度与化学反应速率有关，而压力的改变会影响化学反应速率的大小，因而亦就影响了 u_H 值。

著名学者刘易斯（B. Lewis）根据实验结果分析，假设火焰传播速度 u_H 与压力具有下列关系

$$u_H \propto p^m \tag{3-61}$$

式中 m——刘易斯压力指数，对于各种不同碳氢化合物的可燃混合气，可由图 3-18 给出 m 值。

从图 3-18 可看出，当火焰传播速度较低时，即 $u_H<50$cm/s 时，$m<0$，所以火焰传播速度随着压力下降而增大；当 50cm/s$<u_H<$100cm/s 时，因 $m=0$，故火焰传播速度与压力无关；而当 $u_H>$100cm/s 时，因 $m>0$，则火焰传播速度随着压力而增大。

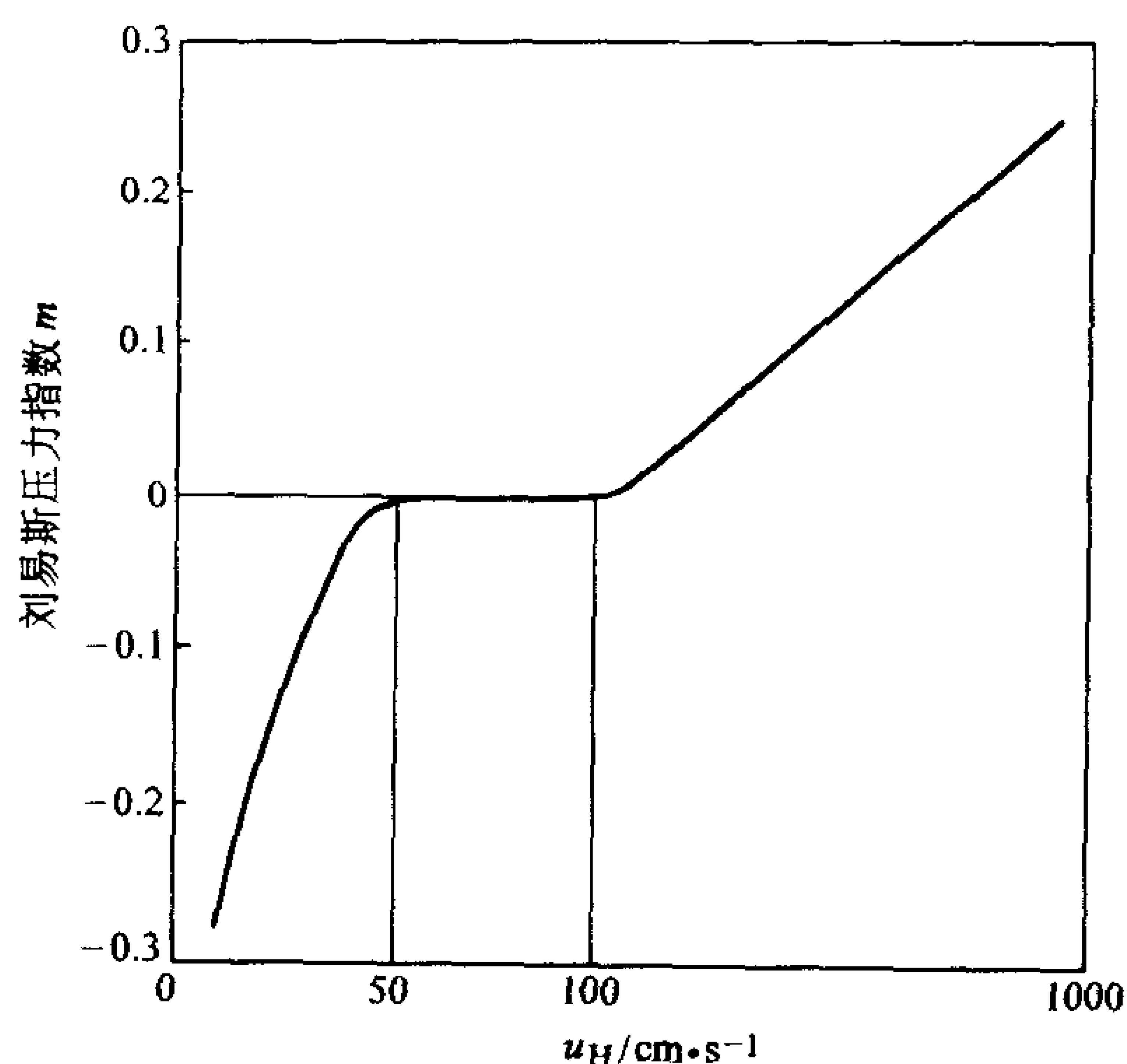


图 3-18　压力对火焰传播速度的影响

此外，根据火焰传播热力理论可导出 u_H，得

$$u_H\rho_0 \propto \overline{w}^{1/2}$$

由化学动力学知：$\overline{w} \propto p^n$，式中指数 n 为总反应级数。因此

$$u_H\rho_0 \propto p^{n/2} \tag{3-62}$$

即燃烧的质量速度总是随着压力的增加而增大。考虑到 $p \propto \dfrac{\rho_0}{RT}$，则

$$u_H \propto p^{\frac{n}{2}-1} \tag{3-63}$$

式（3-63）表明了火焰传播速度与压力的关系。根据这一关系式，前述的三种压力对 u_H 的影响可归纳在表 3-2 中。

表 3-2　压力对 u_H 的影响

速度 u_H/cm·s^{-1}	压力指数 m	变化关系	相应的总反应级数
<50	$m<0$	u_H 随压力下降而增大	$n<2$
50～100	$m=0$	u_H 不随压力变化	$n=2$
>100	$m>0$	u_H 随压力升高而增大	$n>2$

实验表明，一般轻质碳氢燃料在空气中燃烧，其总反应级数均为 $n\leqslant 2$。例如，汽油在空气中燃烧，其总反应级数在 1.5～2。因此，它们的火焰传播速度 u_H 随压力下降而略有增加。但需要指出，此时可燃混合气的着火和火焰稳定性能会恶化。当压力增大时，虽然 u_H 有所下降，但流过火焰面的可燃混合气质量流量 ρu_H，却是增加的，因而在同样大小的火焰锋面内每单位时间内燃烧的燃料

量将是增多。

3.4.1.7 惰性物质含量的影响

添加惰性物质，一方面直接影响燃烧温度，从而影响燃烧速度；另一方面通过影响可燃混合气的物理性质来影响火焰传播速度。大量实验证明，惰性物质的加入，将使火焰传播速度降低、可燃界限缩小，以及使最大的火焰传播速度值向燃料浓度较少的方向移动。

不同的惰性物质，对可燃混气的物理性质影响不同，因而对火焰传播速度的影响程度也不一样。它们的影响主要表现在热导率与比定压热容的比值 λ/c_p 上。若加入某种惰性物质使可燃混合气体的 λ/c_p 增大，则 u_H 将增大，反之则减小。

上述这些影响的定性和定量的关系分别于图 3-19 和图 3-20 上。

当可燃混合气体中的氧化剂或燃料过量时，其过量部分的作用类似于惰性添加物质。

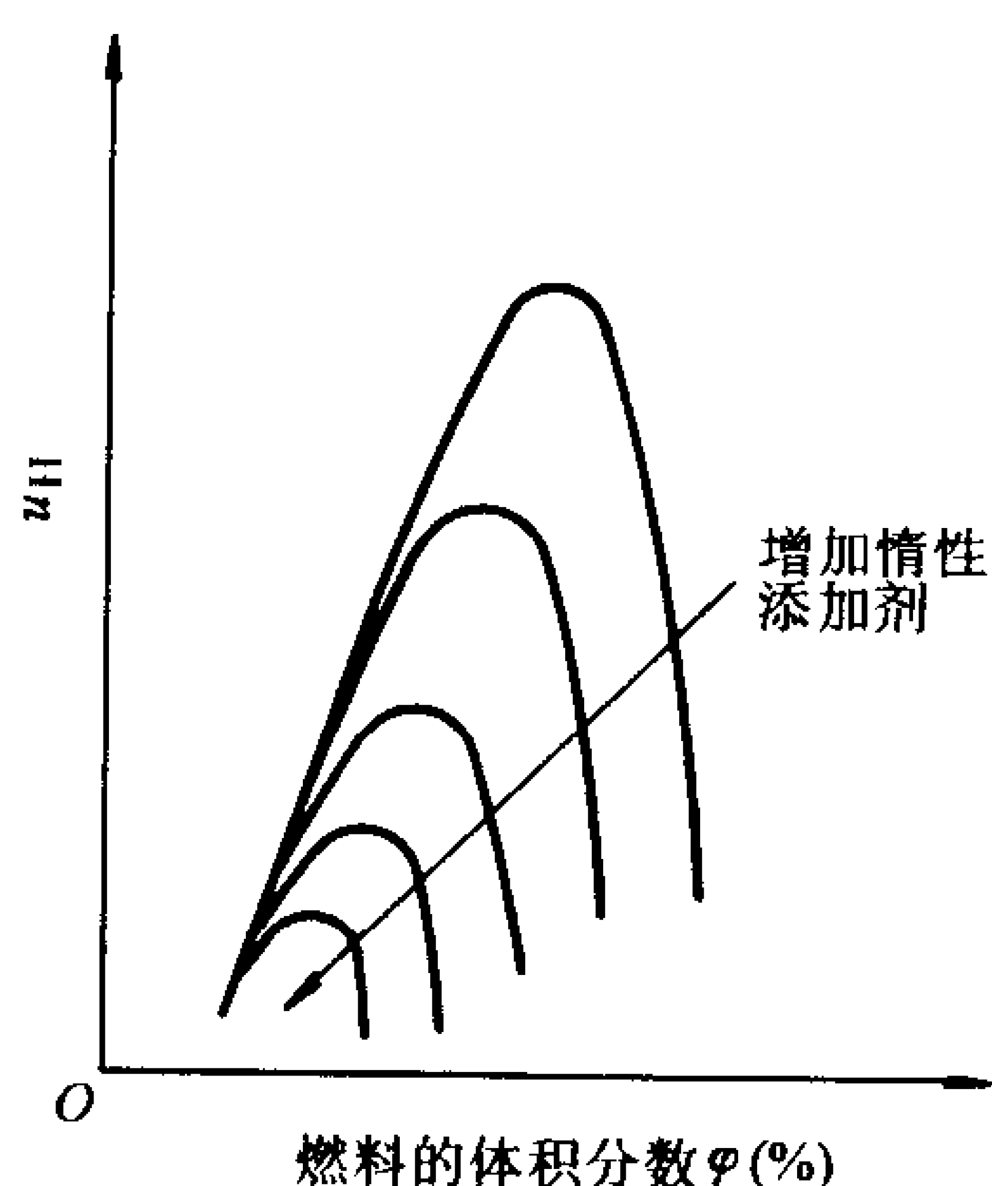


图 3-19 惰性组分对火焰传播速度的影响

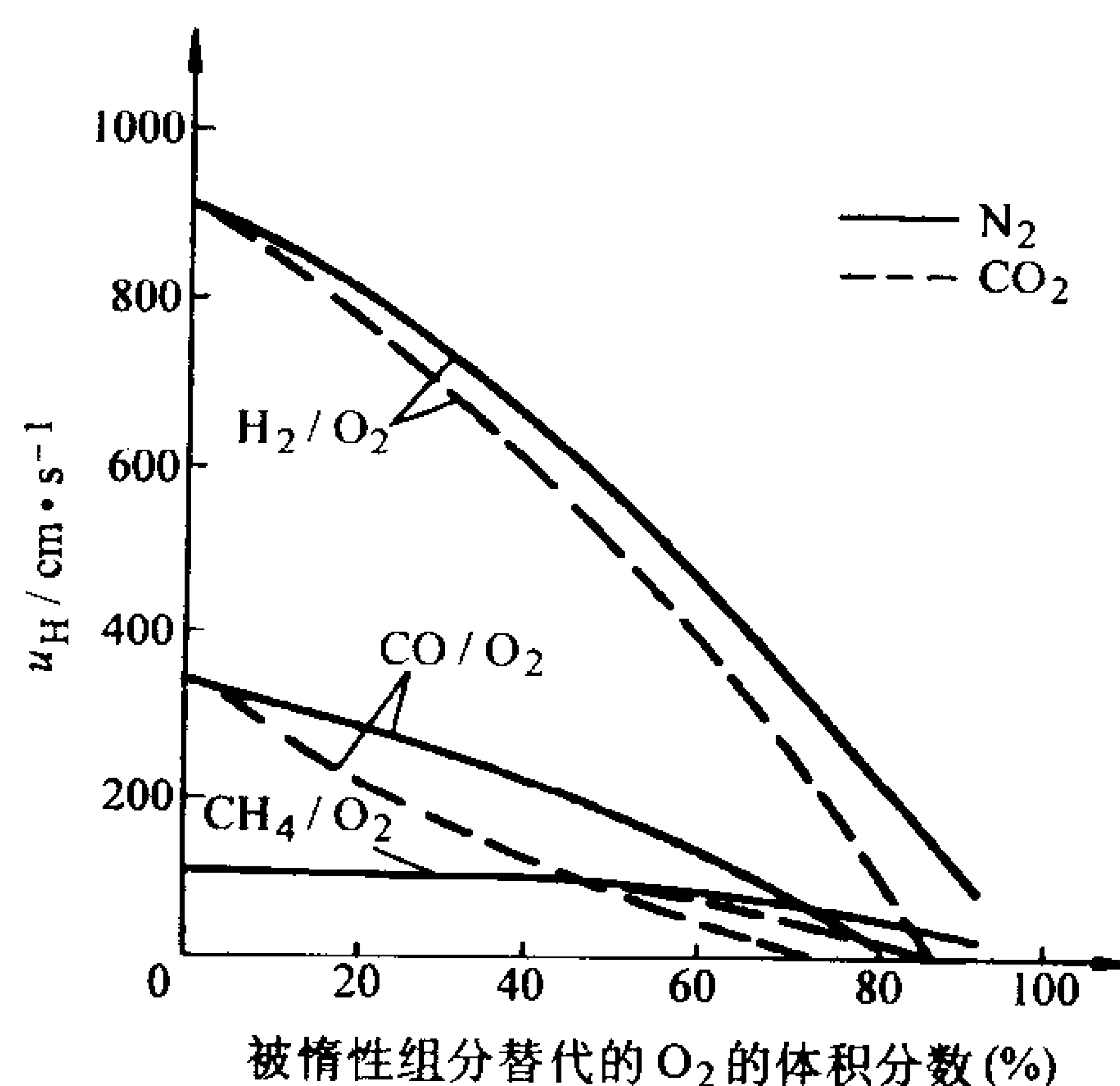


图 3-20 惰性组分影响火焰传播速度的实验结果

3.4.1.8 热扩散率和比定压热容的影响

为了解释扩散率和反应速率对 u_H 的重要影响，克林曼（Clingman）等人曾做过一系列的试验，他们测量过甲烷在各种氧-惰性气体混合物中的火焰传播速度。氧与惰性气体的体积比常被定为 0.21∶0.79，惰性气体为氮（N_2）、氦（He）和氩（Ar），他们的测量结果如图 3-21 所示。

对比图 3-21 中 He、Ar 两条曲线，可以看出，当甲烷的体积分数相同时，He 混合物中的 u_H 要比 Ar 混合物中的大，这是由于氦的相对分子质量比氩要小得多，因此其热扩散率就大得多。如果两种情况下的火焰温度相等，则热扩散

率越大，u_H 也越大。氦和氩都是单原子气体，火焰温度又大致相等，因此 He 混合物的 u_H 要比 Ar 混合物的大。

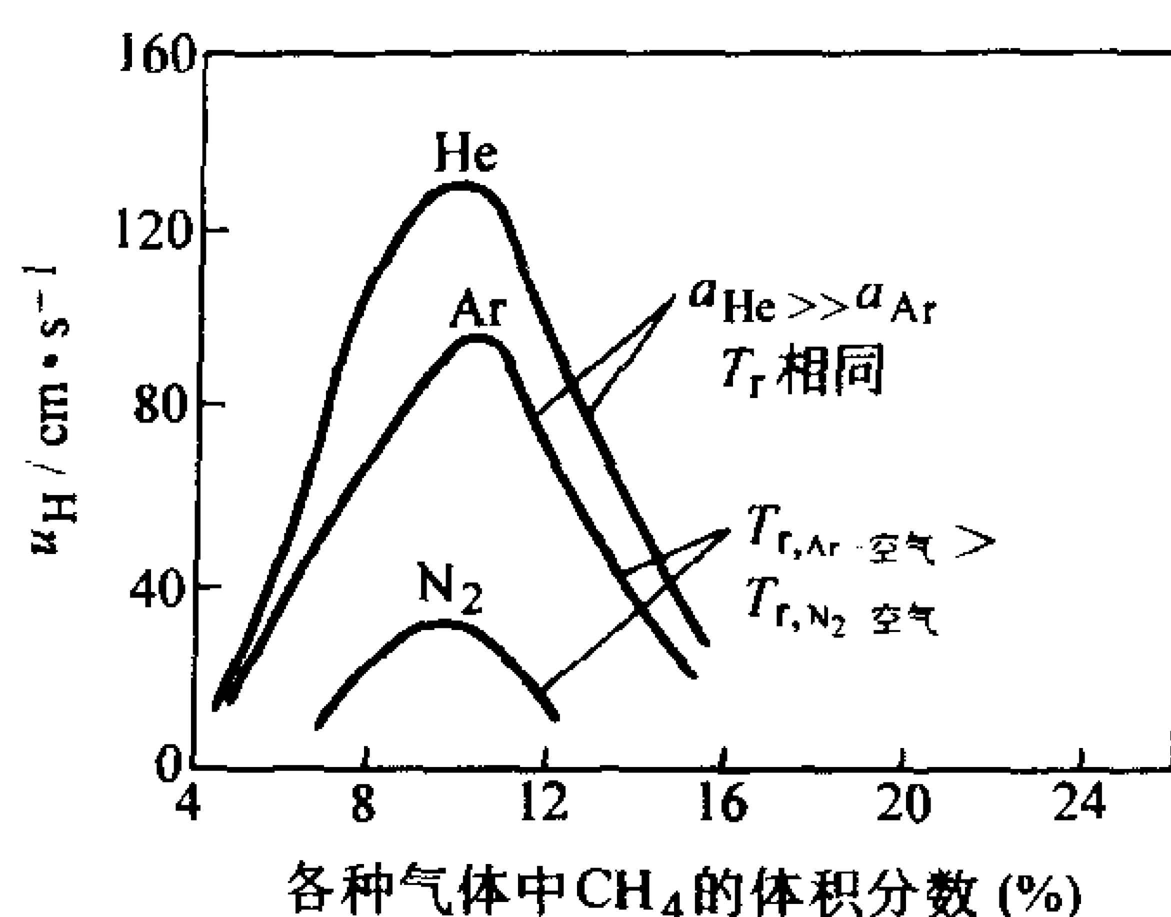


图 3-21 各种气体介质中的甲烷火焰速度

将图 3-21 的 Ar 曲线与 N_2 曲线比较，可以看出，Ar 混合物中的 u_H 要比 N_2 混合物（空气）中大，这表明 Ar 和 N_2 的热扩散系数几乎相同，但 Ar 是单原子气体，其比定压热容较小 $c_{p,Ar}=\frac{5}{2}R$，而双分子的 N_2 的比定压热容为 $c_{p,N_2}=\frac{9}{2}R$。因为这三个系统的释热量相同，故 Ar 混合物中的火焰温度要比 N_2 混合物的高，因此，Ar 混合物中的 u_H 也要比 N_2 混合物的高。

3.4.2 火焰传播界限

若可燃气体混合物中的可燃物含量过多或过少，即使在容器的一处着火后，其火焰仍不能传播到整个容器，因而对于每种可燃气体混合物来讲，都有火焰传播的含量（体积分数）界限。

可燃物在混合物中的体积分数低于某值而使火焰正常传播速度为零的含量值称为下限，而高于某值而使火焰正常传播速度为零的含量值称为上限。

由实验可知，对于各种不同的可燃气体混合物，其含量接近于上限或下限时，火焰的正常传播速度都约为 0.03～0.08m/s。火焰的正常传播速度更小的燃烧情况没有发现过，故认为正常传播速度低于 0.03～0.08m/s 的燃烧是不可能发生的。这是由于燃烧区向外界的热量损失，使燃烧区的温度降低到不足以促进化学反应。故，即使在容器的一处依靠外界的热源来点火时，其火焰仍不能传播到整个容器，待外界的点火热源移走后，即行熄灭。

表 3-3 列出几种可燃气体在与空气混合时的火焰传播含量（体积分数）极限及火焰传播速度。

表 3-3 几种气体在 0.1MPa、293K 时与空气混合时的火焰传播含量（体积分数）极限

气体	含量（体积分数）下限（%）	含量（体积分数）上限（%）	最高火焰传播速度		$\alpha=1.0$ 时的火焰传播速度 /（$m\cdot s^{-1}$）
			所处体积分数（%）	速度 /（$m\cdot s^{-1}$）	
H_2	6.5	65.2	42	2.67	1.60
CO	16.3	70.9	43	0.42	0.30
CH_4	6.3	11.9	10.5	0.37	0.28

（续）

气体	含量（体积分数）下限（%）	含量（体积分数）上限（%）	最高火焰传播速度		α=1.0时的火焰传播速度 /（m·s⁻¹）
			所处体积分数（%）	速度 /（m·s⁻¹）	
C_2H_2	3.5	52.3	10	1.35	1.0
C_2H_4	4.0	14.0	7	0.63	0.5

在某些可燃气体中，如 H_2 和 CO，其火焰传播的含量极限范围是很广的，但在某些气体中，此范围却很小，以至于很难遇到能和空气产生火焰传播的含量。

可燃气体混合物的初始温度 T_0 对于火焰传播的极限含量值也有影响。例如，CH_4 和空气的混合物，当其初始温度从 293K 变到 973K 时，能使含量下限扩大到 3.25%（体积分数），而含量的上限扩大到 18.75%（体积分数）。对于 CO 及 H_2 两种可燃气体的混合物，其火焰传播的含量上下限与温度 T_0 的关系如图 3-22 所示。

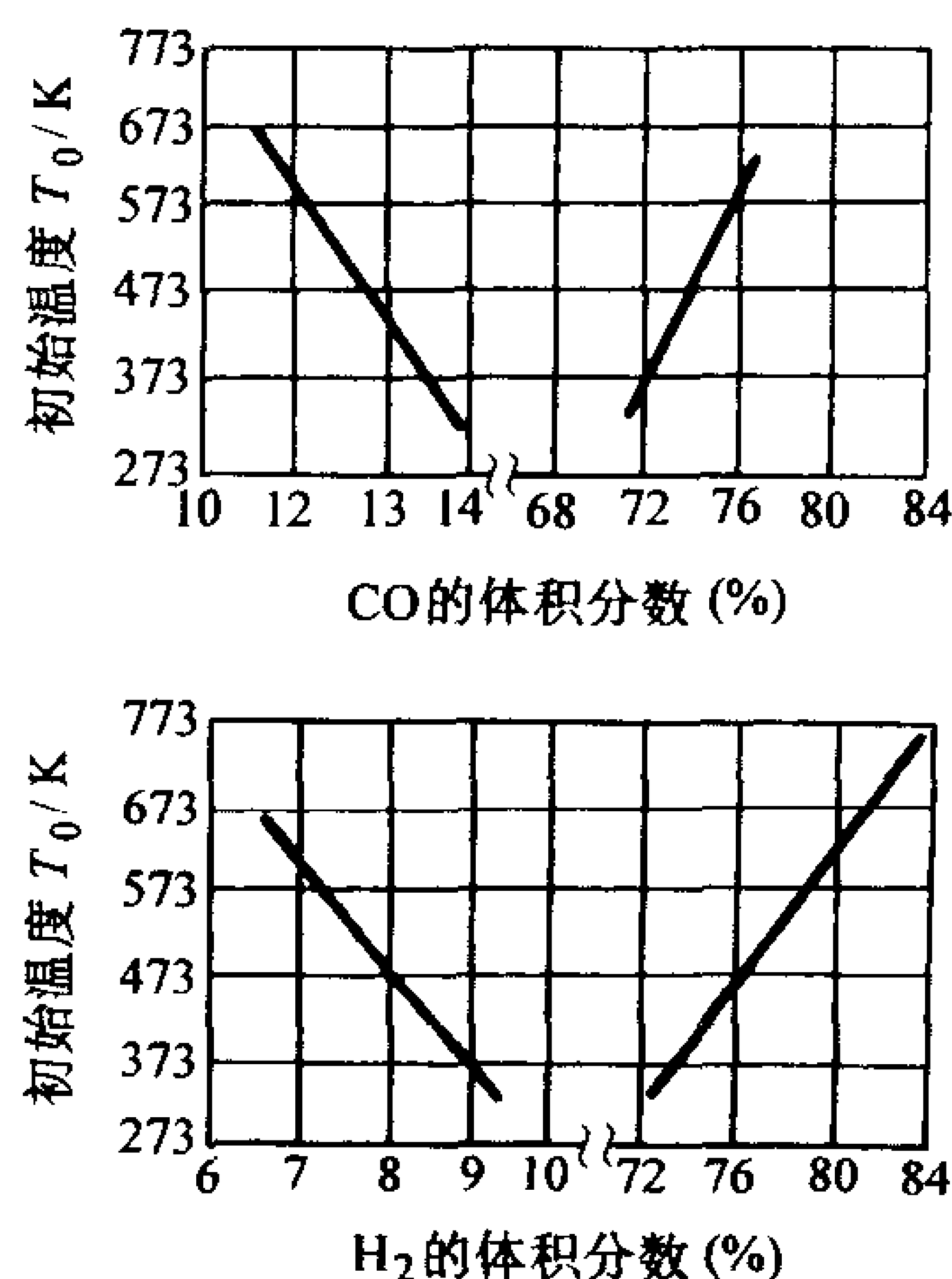


图 3-22 不同气体含量时的着火上限及下限与温度的关系

3.4.3 火焰正常传播速度的测量

火焰传播的理论只能提供火焰传播速度的定性结果，而火焰传播速度必须通过实验来确定。

测量火焰传播速度的基本方法有本生灯法、圆柱管法、定容球法、肥皂泡法、粒子示踪法和平面火焰燃烧器法等。而目前随着激光测试技术开始被应用到火焰的测量之中，由于用激光测试可以不破坏流场的结构，因而对测量与研究火焰传播速度提供了更精确，且有效的实验方法。

关于本生灯的测量方法，已经在第 3.2 节中作了介绍，这儿介绍其他几种测量方法。

3.4.3.1 圆柱管法

如果一内径大于猝熄距离[⊖]的水平玻璃管，如图 3-23 所示。在管 1 中，装满了均匀的可燃混合气体，点燃后火焰将沿管运动，并通过平衡容器 4，使火焰在管内作匀速直线运动，从而得到一个稳定的火焰形状。

根据燃烧产物的平衡关系可写出

⊖ 为一临界直径，若小于此直径，燃烧就会发生猝熄。

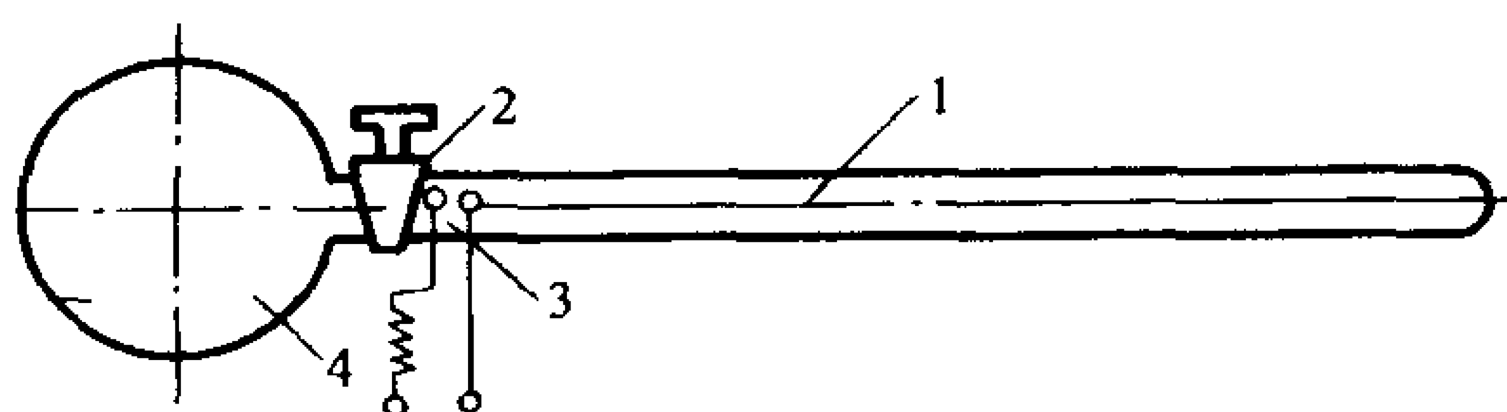


图 3-23　用圆柱管法测定火焰传播速度的装置
1—玻璃管　2—阀门　3—火花点火器
4—装有惰性气体的容器

$$u_{\mathrm{H}}A = u_{\mathrm{r}}A_{\mathrm{f}}$$

$$u_{\mathrm{H}} = u_{\mathrm{r}}\frac{A_{\mathrm{f}}}{A} \tag{3-64}$$

式中　A——火焰锋面表面积；

A_{f}——管子横截面积。

因为火焰锋面是一个曲面，于是 $A > A_{\mathrm{f}}$，所以 $u_{\mathrm{r}} > u_{\mathrm{H}}$。总的来说，此法测得的结果与本生灯测量的结果相近。

3.4.3.2　定容球法

一个其内充满可燃气体，直径通常为 30cm 的球形容器，在其中心处点火时，火焰就向四周传播，已燃气体的膨胀会使压力和温度由于绝热压缩而升高，温度升高又会使火焰速度自中心到球壁不断增加。如果在此方法中，同时记录已燃气体的球形域的尺寸和容器内的压力，则 u_{H} 可用下式计算

$$u_{\mathrm{H}} = \left(1 - \frac{R^3 - r^3}{3p\gamma r^2}\right)\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}r} = \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} - \frac{R^3 - r^3}{3p\gamma r^2}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} \tag{3-65}$$

式中　$\gamma = c_p/c_V$（未燃混气）；

p——t 时刻的压力；

R——球半径；

r——球形火焰的瞬时半径。

从式（3-65）可看出，u_{H} 是具有类似量级的两个量之差，故以上推导产生的误差，在 u_{H} 的计算中会增大。

确定燃烧速度的另一变通方法，是测定已燃气体质量分数 Y 的变化率，即

$$u_{\mathrm{H}} = \frac{1}{3}\frac{R^3}{r^2}\left(\frac{p_{\mathrm{i}}}{p}\right)^{1/\gamma}\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}t} \tag{3-66}$$

式中　p_{i}——初始压力，当 Y 的值不大时，有

$$Y = (p - p_{\mathrm{i}}) / (p_{\mathrm{e}} - p_{\mathrm{i}})$$

式中　p_{e}——定容燃烧过程的压力，可以由理论计算得出。

上面所得的火焰速度假设了在火焰锋面后面的部分处于完全平衡态，并且

没有热损失。实际上，在一个很大容积中，火焰锋面后部达到平衡状态是滞后的，因此会产生误差，所以用上述表达式计算所得的 u_H 值常常会小于真实值。

3.4.3.3 肥皂泡法（定压法）

这种方法是将一些均匀可燃混合物吹进附近有一对电火花塞极的肥皂泡中，点火后，其火焰速度可用下式计算

$$u_H = \frac{v_f r_i^2}{r_f^3} \tag{3-67}$$

式中 v_f——球形火焰面的平均空间速度；

r_i——肥皂泡的初始半径；

r_f——已燃烟气球面的最终半径。

如果反应区域中的平均有效温度不变，则反应机理不会随成分的改变而变化。燃料和氧化剂浓度对火焰速度，即对总体反应速率的影响可用下式表示：

$$u_H^2 \propto x_f^a x_0^c \tag{3-68}$$

式中 x_f——未燃混气中燃料的摩尔分数；

x_0——未燃混气中氧化剂的摩尔分数；

a 和 c——试验常数。

初始时刻，球形肥皂泡中的混合气被电火花点燃（见图 3-24），假定：

1）球形火焰沿径向传播；

2）压力保持不变；

3）用照相法确定火焰锋面的发展过程。

由于火焰锋面之前的质量流量与其后的流量相等，故

$$u_H A\rho_u = u_r A\rho_b \tag{3-69}$$

即

$$u_H = u_r \frac{\rho_b}{\rho_u} = u_r \frac{T_u}{T_b} \tag{3-70}$$

式中 u_r——记录得到的火焰速度；

ρ_u——火焰锋面之前的可燃物密度；

ρ_b——火焰锋面之后的可燃物密度。

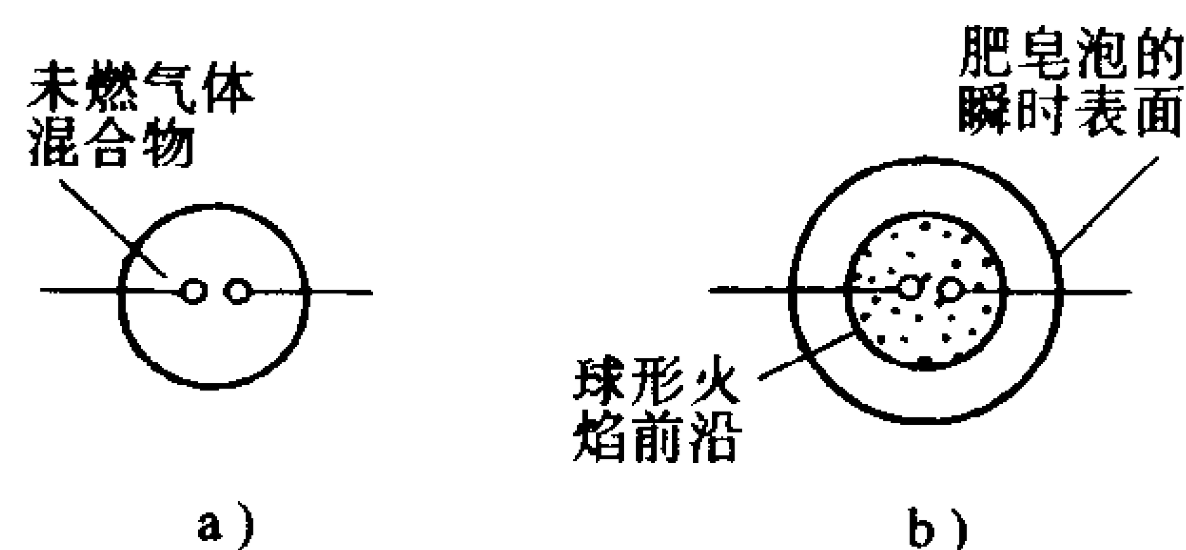


图 3-24 肥皂泡法的试验布置

a）零时刻 b）t 时刻

此方法的一个明显不足是，难于确定温度比 T_u/T_b。虽然可以假定烟气具有理论火焰温度，但对比膨胀比的计算值与实测值，往往出现严重偏差。而且，在应用式（3-67）时，由于计算中要用到肥皂泡半径的三次方，所以必须很准确地知道肥皂泡的初始和最终尺寸，而实际上最终尺寸难于精确测量。此外，还有一些其他问题：

1）用此法研究干可燃物的火焰速度是不合适的，这是因为肥皂溶液的蒸发会使混合物变潮；

2）不可避免地会产生向电极的传热；

3）过于缓慢的燃烧，火焰锋面不可能保持球形，而且反应区会变厚；

4）过于快速反应，由于火焰结构呈蜂窝状，火焰锋面不可能总是光滑的。

3.4.3.4 粒子示踪法

对于圆形喷口的锥形火焰，其表面常呈弧形，照相很困难。为了克服这些困难，刘易斯等利用矩形喷口进行了一项重要的研究。他们设计了一种**粒子示踪法**，将很细的氧化镁粒投入气流中，产生间歇性的光亮，对示踪粒子的拍照便可显示它的方向，图3-25是所测得的典型结果。由一级连续照片还可确定出粒子的速度。

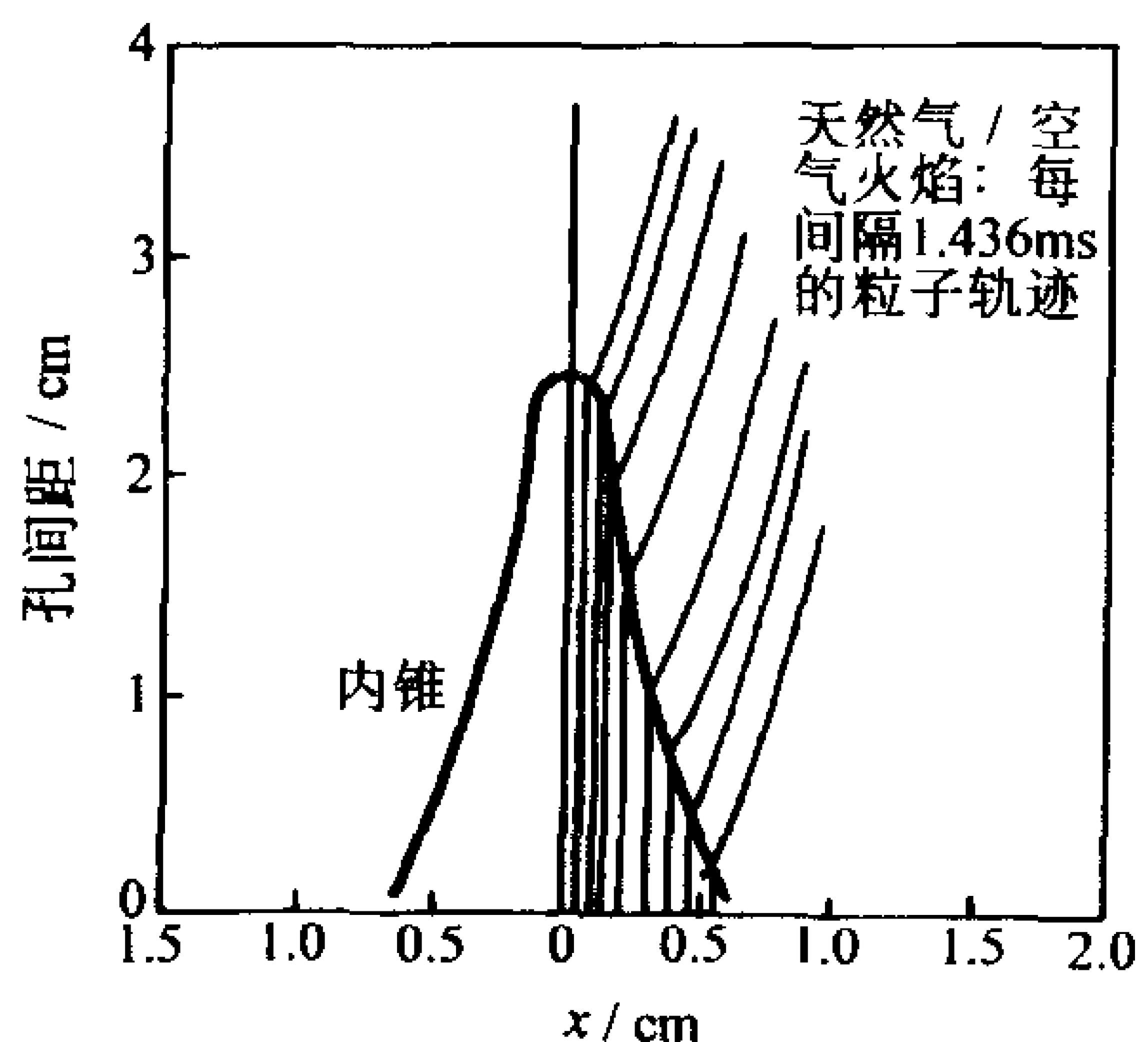


图3-25 用粒子示踪法测得的粒子穿越天然气—空气内锥面的轨迹

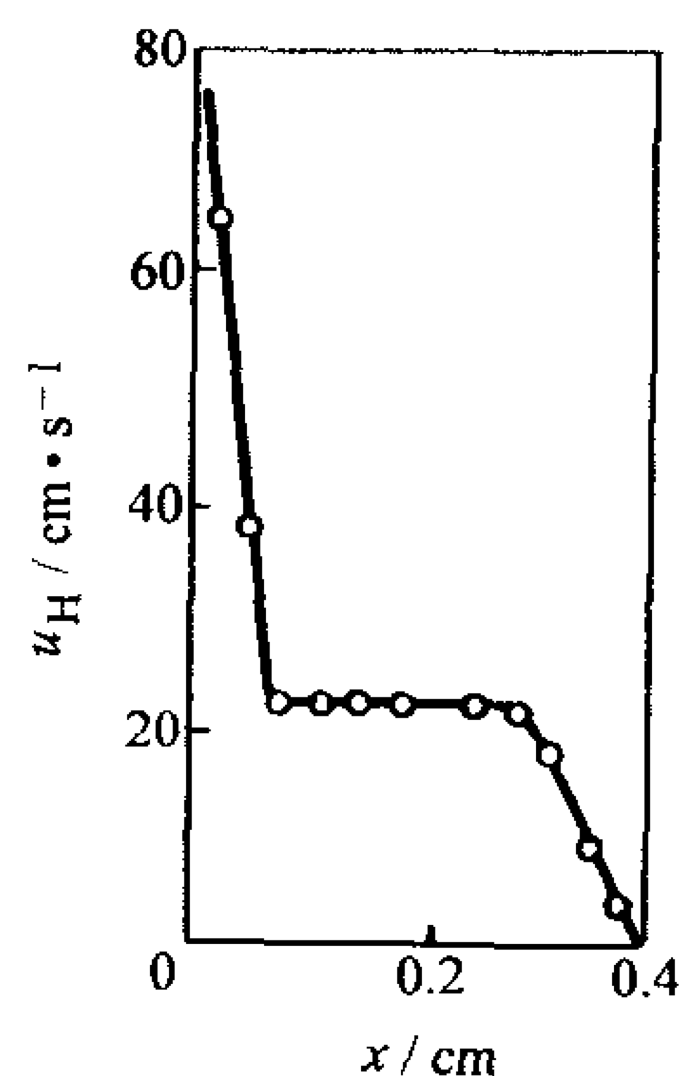


图3-26 由图3-25所显示的粒子流线所确定的燃烧速度

他们所采用的喷口宽度很小，只有0.755cm，如果采用大的喷口，则由于燃烧速度均匀分布会使火焰传播更快。他们指出，燃烧速度是一个不变的物理本征值（由图3-26上的水平段可以看出）。

这个方法的不足之处是引入固体粒子将对火焰表面起催化作用，以致影响燃烧过程，从而改变 u_H。此外，如粒子太大，就不能准确地随气流流动，也会产生误差。用粒子示踪法对燃烧速度进行非常规测量是非常费力的。

3.4.3.5 平面火焰燃烧器法

平面火焰燃烧器法是由泡林（Powling）首先提出的，由于此法能产生最简单的火焰锋面，并且其阴影面、纹影和可见锋面的轮廓都相同，所以此方法是最精确的。如图3-27所示，将一多孔金属盘或一束直径小于或等于1mm的管子置于大管道的出口处，该燃烧器通常由一个水冷式多孔铜制（或不锈钢制）的

喷嘴组成，在其周围，为了引入屏蔽气体（通常是氮气），布置了一组多孔罩环。这两个部件都安装在一个加工精度很高、冷却水、燃气和屏蔽气体集中布置的装置中。

气体混合物常常是在高速流动状态下被点燃的，然后调整流速直到形成平面火焰，利用栅格控制已燃烟气的流出率，就可以得到一个十分稳定的火焰。此法一般只适用于燃烧速度低于 15cm/s 的可燃气体，对于高燃烧速度 u_H，火焰锋面会远离喷口，形成锥面。斯泊尔丁（Spalding）和博塔（Botha）将采用冷却栓的方法推广用于高速火焰，冷却能使火焰锋面更接近喷口，使火焰稳定。

图 3-28 给出了火焰速度与冷却率之间的关系，并且外推到冷却率为零的地方，即可得到绝热火焰速度 u_H。这一方法对可燃极限范围内所有混合比率都适用。

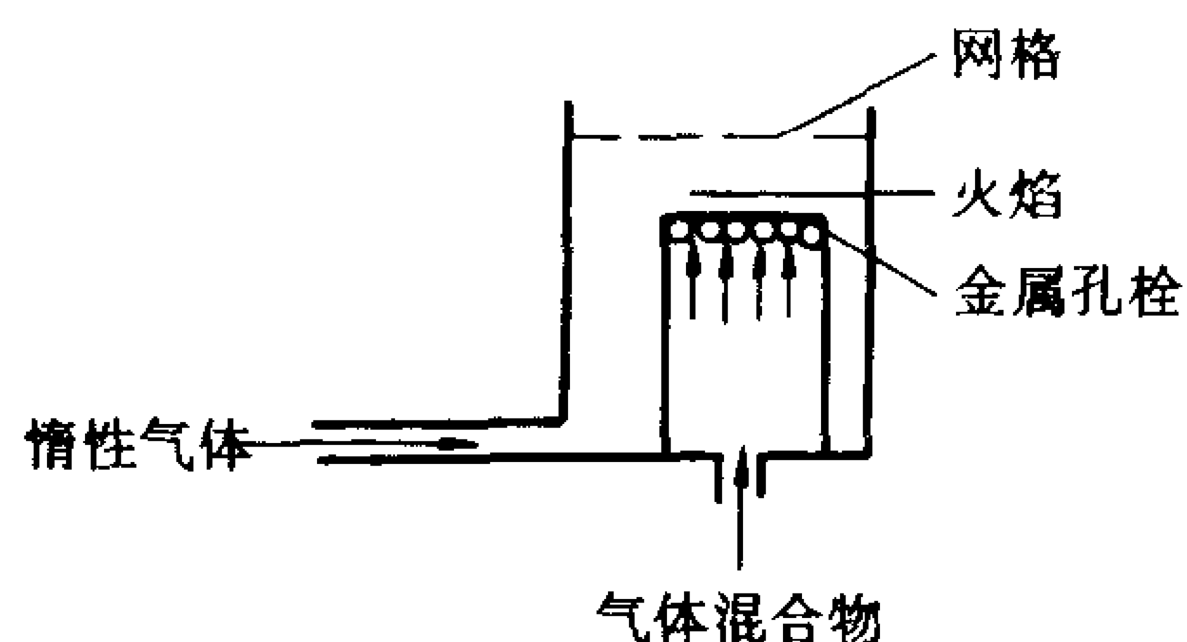


图 3-27 平面火焰装置

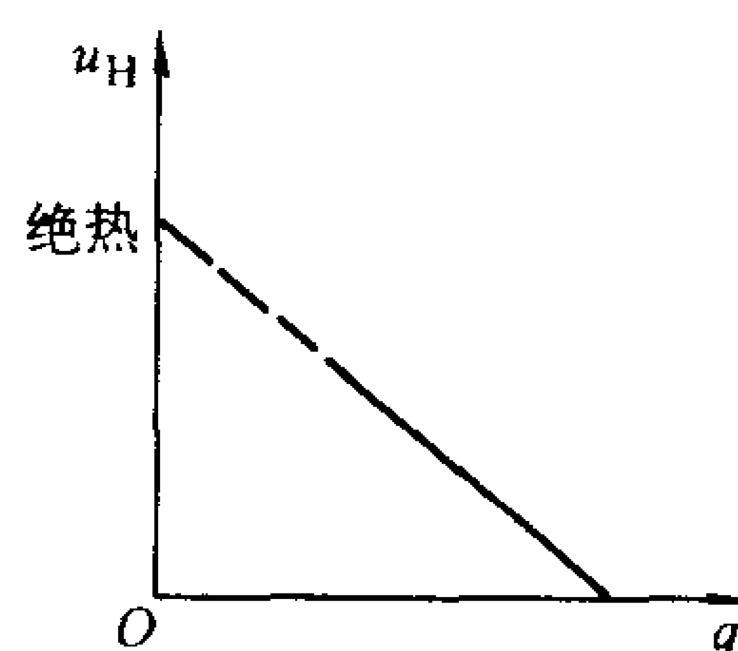


图 3-28 冷却率对层流火焰速度的影响

3.5 可燃气体层流动力燃烧和扩散燃烧

3.5.1 概述

在目前的锅炉设备中，已广泛地采用火炬燃烧方法来燃烧燃料。

在火炬燃烧中，火焰的形状与喷燃器结构形式、可燃气体和空气混合程度，以及喷燃器工作的空气动力结构有着密切的关系。

当可燃气体混合物从喷燃器出口流出而着火时，所产生的火焰形状是圆锥形的，在稳定的条件下，在圆锥体表面上的火焰传播速度等于气流的速度，这样，火焰即静止不动。

火焰的形状及其长短对于一定喷燃器形式来讲，是决定于可燃气体与空气在喷燃器中的混合方法，图 3-29 表示三种火焰的形状。

第一种为预先混合好的化学均匀可燃气体混合物的火焰形状。此火焰由内外两个圆锥体所组成，内部的稍暗、温度较低，外部的光亮、温度较高。在内圆锥体里面，可燃气体混合物不断得到加热，这种火焰的燃烧区宽度最薄，如

图 3-29a 所示，这种火焰称**动力燃烧的火焰**。

第二种为气体可燃物与燃烧所需的部分空气预先混合好后，由喷燃器喷出，燃烧所形成的火焰，如图 3-29b 所示的火焰形状，此火焰由三个圆锥体所组成。在第三个圆锥体内靠着从周围空间空气扩散进行燃烧，这种火焰称为**扩散燃烧的火焰**。

第三种为气体可燃物和空气不预先混合的情况下，燃烧所形成的火焰，如图 3-29c 所示，气体可燃物燃烧时所需的空气完全由周围空间的空气扩散来供应的，此火焰有两个圆锥体所组成，火焰的长度最长。这种火焰亦称为**扩散燃烧的火焰**。

在锅炉设备中广泛采用扩散燃烧，并且往往利用人工的扰动和涡流的方法来加速其可燃物和空气的混合的过程。

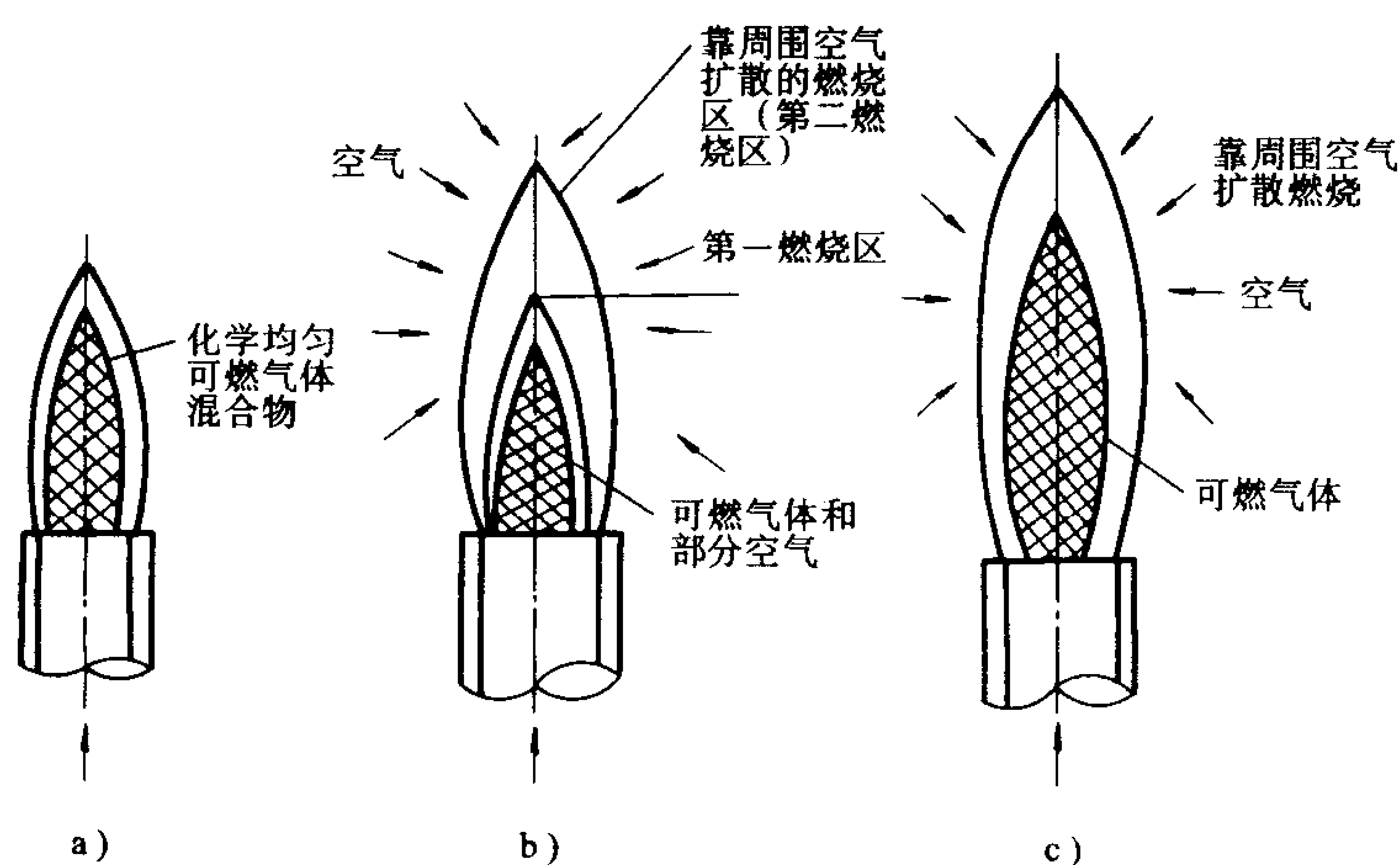


图 3-29　根据可燃气体与空气在喷燃器中不同混合方法所表示的三种火焰形状

a) 动力燃烧的火焰　b)、c) 扩散燃烧的火焰

3.5.2　化学均匀可燃气体混合物的动力燃烧

在层流运动工况下化学均匀可燃气体混合物的火焰形状（即动力火焰的形状）可作如下的分析：

如图 3-30 所示，预先将可燃气体燃料及空气均匀混合后的可燃气体混合物送入喷燃器内，并且在可燃气体混合物中的空气含量足以保证可燃气体燃料的完全燃烧。

可燃气体混合物在喷燃器的管内作层流运动，这时在管内任一截面上混合

物的速度分布规律

$$w = w_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \qquad (3\text{-}71)$$

式中 w——在某一横截面上任意点的混合物流速，单位为 m/s；

r——表示该点离开管子中心线的距离，单位为 m；

R——表示管子的半径，单位为 m；

w_0——表示管子中心线上的混合物流速，单位为 m/s，并且等于平均流速 $\overline{w}$ 之 2 倍，即 $w_0 = 2\overline{w}$。

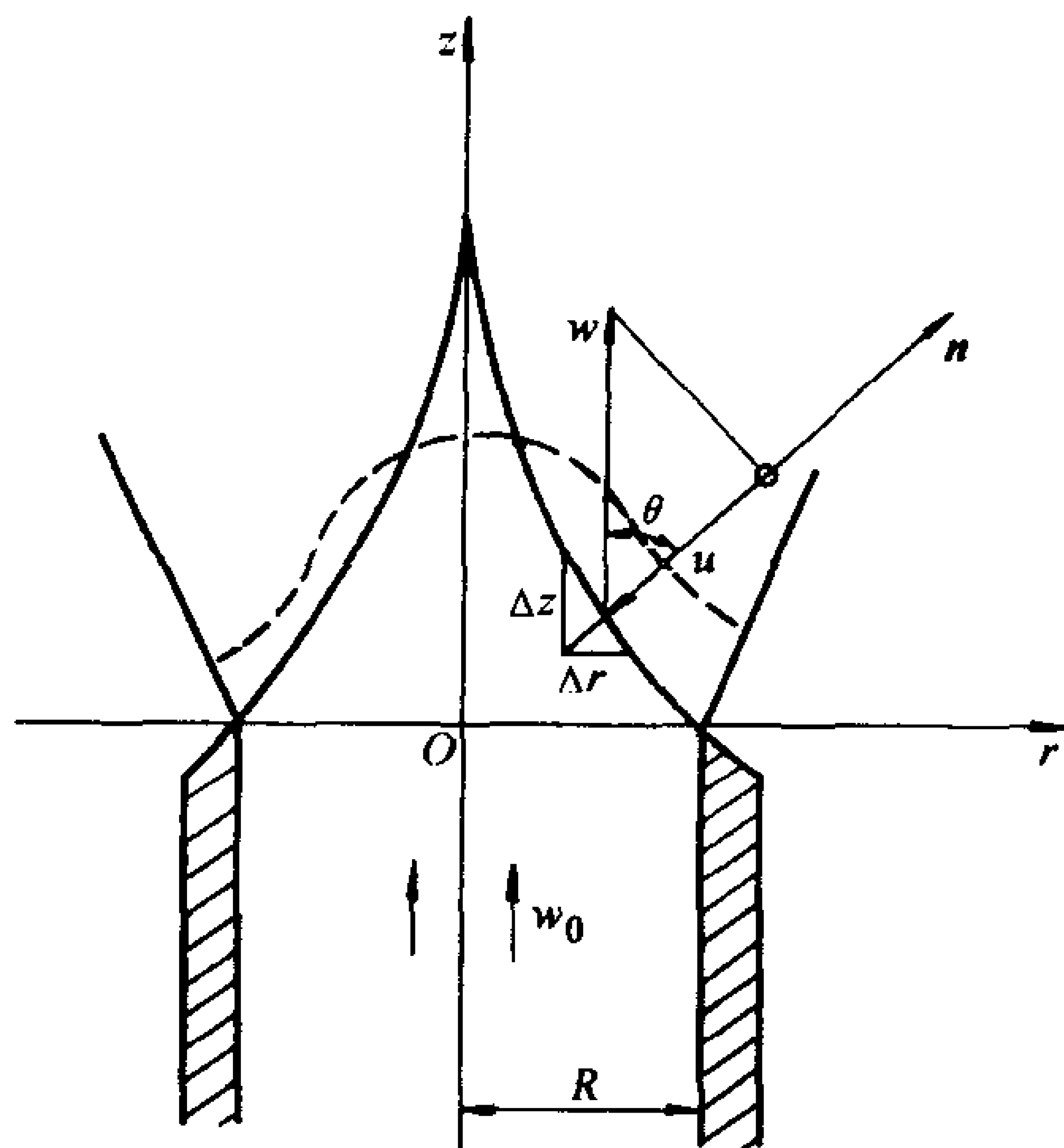


图 3-30 动力燃烧的火焰形状

当可燃气体混合物流出喷燃器的出口时，将作层流的自由扩张，即为层流自由射流，则在喷燃器出口外的混合物的速度将不再按抛物线的规律来分布，米海立松认为在喷燃器出口处以外，靠近管壁处的混合物流速并不等于零，而建议如下的速度分布规律

$$w = w_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) + w_R \qquad (3\text{-}72)$$

在管壁处，$r = R$ 混合物的流速 $w = w_R$ 说明靠近管壁处的混合物流速并不等于零，而具有某速度值 w_R。

在分析时，假定火焰前沿是一数学表面。在这表面上，可燃气体混合物从初始状态突然过渡到剧烈燃烧，并在这表面上完成其燃烧过程。所以，可认为在火焰前沿表面之前（即火焰表面内的核心中），混合物是在等温条件下流动的。

为了避免气体在横截面上产生对流（如图 3-30 所示），应将喷燃器垂直放置。

当火焰前沿在稳定不动的情况下，如前所述，在火焰前沿某点处的气体速度和火焰前沿移动的正常传播速度之间有如下的关系

$$u_H = w\cos\theta \qquad (3\text{-}73)$$

式中 θ——流速与该处法线方向之间的夹角。

或写成

$$\cos\theta = \frac{u_H}{w} \qquad (3\text{-}74)$$

如果式（3-74）用坐标 r 及 z 的微分关系来表示时，则

$$\cos\theta = \frac{\mathrm{d}r/\mathrm{d}z}{\sqrt{1+\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}\right)^2}} = \frac{u_H}{w} \tag{3-75}$$

由此可得

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r} = \frac{\pm\sqrt{w^2-u_H^2}}{u_H} = \pm\sqrt{\frac{w^2}{u_H^2}-1} \tag{3-76}$$

由式（3-72）可知

$$w = w_0 + w_R - \frac{w_0}{R^2}r^2 \tag{3-77}$$

或

$$w = m - nr^2 \tag{3-78}$$

其中

$$m = w_0 + w_R$$

$$n = w_0/R^2$$

将式（3-78）代入式（3-76），得

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{u_H}\sqrt{(m-nr^2+u_H)(m-nr^2-u_H)} \tag{3-79}$$

变换式（3-79）中的变数

令

$$\frac{nr^2}{m-n} = \sin^2\phi \tag{3-80}$$

$$\frac{m-n}{m+n} = K^2 \tag{3-81}$$

则

$$\frac{n}{m+n}r^2 = K^2\sin^2\phi \tag{3-82}$$

将式（3-80）、式（3-81）及式（3-82）代入式（3-79），得

$$\mathrm{d}z = \cos^2\phi\,\frac{m-u_H}{n}\sqrt{\frac{m+u_H}{n}}\sqrt{1-K^2\sin^2\phi\mathrm{d}(\mathrm{d}\phi)} \tag{3-83}$$

积分式（3-83）并假定正常传播速度 u_H 为常数，得

$$z = C \pm M\left[\sin\phi\cos\phi\Delta\phi - \frac{1-K^2}{K^2}F(\phi,K) + \frac{1+K^2}{K^2}E(\phi,K)\right] \tag{3-84}$$

式中　C——积分常数。

$$M = \frac{m-u_H}{n}\sqrt{\frac{m+u_H}{n}}$$

$$\Delta\phi = \sqrt{1-K^2-\sin^2\phi}$$

而

$$F(\phi,K) = \int_0^{\phi}\frac{\mathrm{d}\phi}{\Delta\phi}$$

$$E(\phi,K) = \int_0^{\phi}\Delta\phi\mathrm{d}\phi$$

除了火焰锥体的顶点外，式（3-84）与火焰的形状很相符。为了简化计算起见，设

$$\left(\frac{w}{u_H}\right)^2 \gg 1 \tag{3-85}$$

故而由式（3-76）可得

$$\frac{dz}{dr} \approx \pm \frac{w}{u_H}(r > 0,取 - 号,r < 0,取 + 号) \tag{3-86}$$

若考虑 $r>0$ 的部分，则将式（3-72）代入式（3-86），得

$$\frac{dz}{dr} = \frac{w_R + w_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)}{u_H} \tag{3-87}$$

积分式（3-87）

$$\int_0^z dz = \int_r^R \frac{w_R + w_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)}{u_H} dr$$

得

$$z = \frac{1}{u_H}\left\{(w_0 + w_R)(R - r) - \frac{w_0}{3}\left(R - \frac{r^3}{R^2}\right)\right\} \tag{3-88}$$

按式（3-88）来进行计算火焰形状时，则当$\frac{\overline{w}}{u_H}>5$的情况下，其计算误差不会超过2.5%，故对大部分实际情况来讲，式（3-88）可认为是满意的。

利用式（3-88）可以来计算火炬着火区长度 L_B。

由于假定火焰前沿为一数学表面，所以火焰长度 L_B 即为火炬中心线上（$r=0$）z 的数值，即

$$L_B = |z|_{r=0} = \left(\frac{2}{3}w_0 + w_R\right)\frac{R}{u_H} \tag{3-89}$$

由式（3-89）可知，当可燃气体混合物的流速及喷燃器管径越大时，则火炬长度 L_B 越长；相反，当可燃气体混合物的正常传播速度越大时，则着火区长度 L_B 越短。

由以上的计算结果来看，火焰锥体的顶部是尖角的，这是由于在计算过程中，假定了火焰前沿移动的正常传播速度在其表面的各处都是相同的，实际上在火焰锥体的顶部，其正常传播速度数值最大，其原因可认为

1）在实际的火炬燃烧过程中，其火焰前沿不可能为一数学表面，所以在火焰锥体的内部，可燃气体混合物得到一定程度的预热，这样在喷管中心线上流动的混合物的预热程度较其他部分混合物的预热温度大，所以在喷管中心线上应具有最大的正常传播速度。

2）火焰的活泼中心从反应区域向火焰锥体的内部进行扩散，这样，在喷管中心轴线上所获得的活泼中心较其他部分为多，所以亦促使在中心轴线上的正常传播速度为最大。

由此可见，在火焰中心线上的正常传播速度最大，当该处的火焰前沿达到稳定不动时，则该处的正常传播速度 u_H 必然与该处的混合物流速相同，即 $u_H = w$，因而在火焰锥体的顶部为 $\cos\theta = 1$，火焰锥体的顶部成为圆形，如图 3-30 中的虚线所示。

在靠近喷燃器管壁附近的气流速度最小，但由于在该处向外界的散热量亦多，其正常传播速度必然降低，得以维持该处火焰前沿的稳定，而不致缩到喷管以内去，这样，火焰锥体的母线在靠近喷燃器管壁附近就变成水平的趋势。

由实验可知，在湍流工况下化学均匀可燃气体混合物的火焰形状差不多亦是圆锥体形的，对于可燃气体混合物在湍流工况下火焰核心的长度亦可用式（3-89）相近的形式来表示，即

$$L_{B,T} \propto \frac{\overline{w}_R}{u_T} \tag{3-90}$$

式中　$\overline{w}_R$——表示湍流工况下的平均气流速度，单位为 m/s。

当气流速度增加时，则由式（3-90）可知，其火焰前沿移动的湍流速度 u_T 亦成比例增加，故而其火焰核心的长度可能增加很少。

3.5.3　可燃气体的扩散燃烧

将气体燃料及空气分别由喷燃器送入炉膛内进行燃烧，此时的火焰称为**扩散火焰**。这时，气体燃料燃烧时所需的空气将从火焰的外界依靠扩散的方式来供给，故火焰的形状和火焰的表面积大小不再是取决于火焰传播的速度，而是**取决于**气体燃料和空气之间的混合速度。对于不同的气流流动工况，其混合过程亦不同：在层流工况下，混合过程是纯粹依靠分子热运动的分子扩散；而在湍流工况下，混合过程主要依靠微团扰动的湍流扩散。

扩散形式的火焰亦可以在气体燃料和部分空气均匀混合后由喷燃器送入炉膛内，支持能够完全燃烧的部分空气从火焰的外界依靠扩散来供给燃烧而形成的火焰。一般将预先和气体燃料相混合好的那部分空气称为一次风，而将由外界扩散入火焰的那部分空气称为二次风。

对于气体燃料和空气分别由喷燃器送入炉膛内进行燃烧的扩散火焰形状和大小作如下分析：

如图 3-31 所示，气体可燃物及空气分别在管径为 R_1 的内管和管径为 R_2 的外管里作层流流动，该两个管子系同心的。这样，管径为 R_2 的外管一方面可看为供给空气的“炉膛”，另一方面它限制了火焰向外扩散。为便于计算和分析，

作如下的假定：

1）气体可燃物及空气系定形流动；

2）气体可燃物及空气的流速相同，都为 w（单位为 m/s）；

3）由于在燃烧区域中的化学反应速率都大，故燃烧速度只取决于空气和气体可燃物之间的扩散速度；

4）同样，由于火焰前沿的宽度很薄，可假定为一数学表面，因而火焰前沿将空气及气体可燃物分开，在火焰前沿中，过量空气系数 $\alpha=1$；

5）在计算过程中不考虑气体由于受热而膨胀，以及不考虑燃烧产物的渗入。

为了避免气流在横截面上产生对流现象，将喷燃器垂直放置的。空气和气体可燃物最先接触是在内管的边缘，故管子边缘为火焰的开始处。

在圆柱坐标（r、z）中，对于定形流动下的物质交换方程式为：

$$\frac{\partial c}{\partial z}=\frac{D}{w}\left[\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right] \tag{3-91}$$

式中 D——扩散系数，单位为 m^2/s；

c——表示在坐标为（r、z）处的可燃气体混合物的浓度，单位为 mol/m^3；

w——表示在坐标为（r、z）处的可燃气体混合物的速度，单位为 m/s。

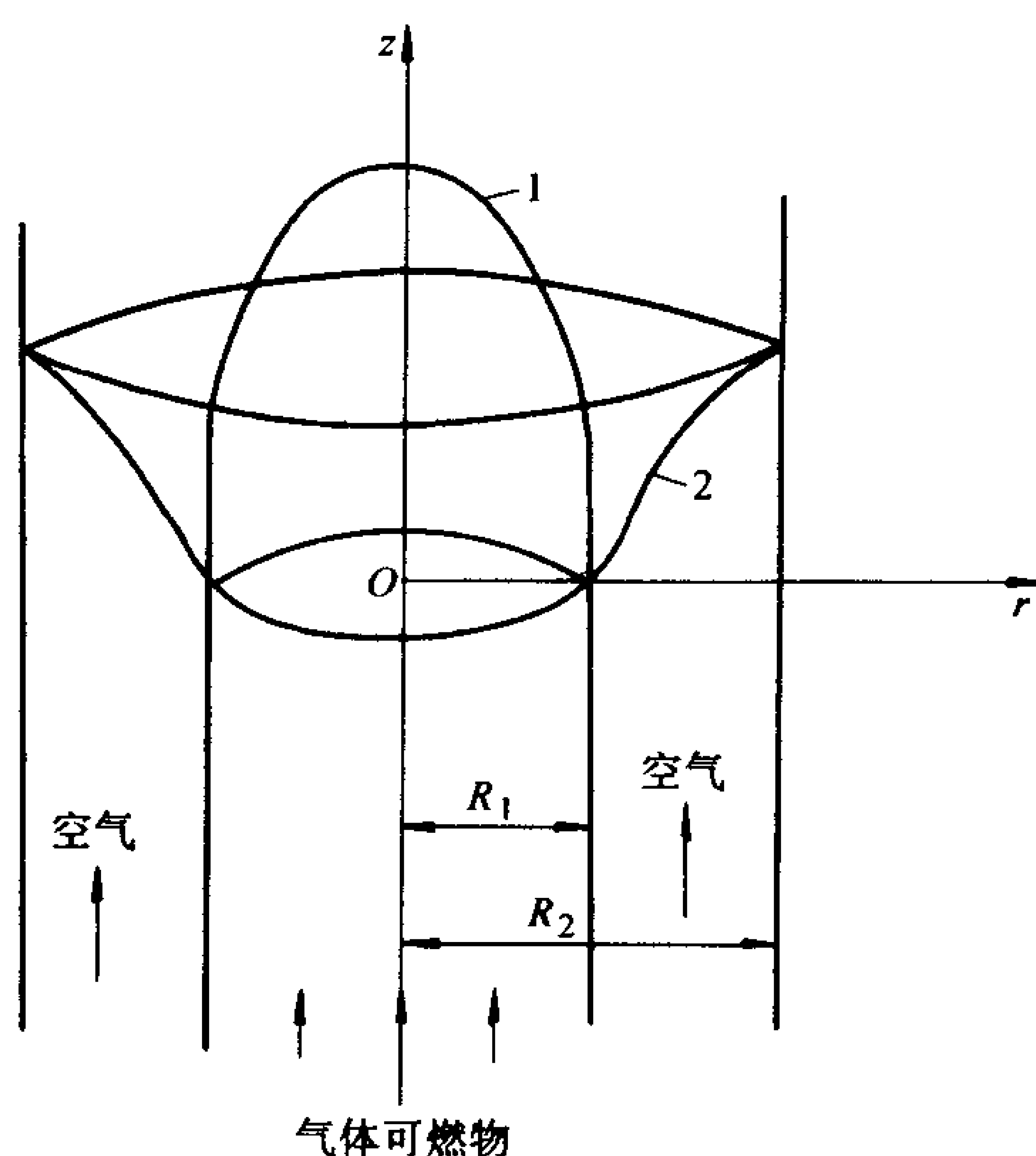


图 3-31 扩散燃烧的火焰形状

1—空气过剩时 2—气体可燃物过剩时

边界条件为：

1）在 $z=0$ 及 $r\leqslant R_1$ 处，则 $c=c_r$。其中，c_r 表示由内管流出的气体可燃物的初始浓度；

2）在 $z=0$ 及 $R_1\leqslant r\leqslant R_2$ 处，则 $c=c_k$。其中，c_k 表示外管中流动的氧气的初始浓度；

3）在 $r=0$ 及 $r=R_2$ 处，则 $\frac{dc}{dr}=0$。即在任何横截面上，在管子中心线上以及在外管壁上沿坐标 r 可燃气体混合物浓度梯度等于零。

火焰前沿处，过量空气系数 $\alpha=1$，亦即浓度 $c=0$。

利用边界条件解出式（3-91）的微分方程，可得出气体浓度在管内的分布情况，而在浓度 $c=0$ 处，即为火焰前沿。如图 3-31 所示，表面 1 为空气过量

时的火焰前沿形状，表面 2 为气体可燃物过剩时的火焰前沿的形状。

假定式（3-91）中，沿 z 轴的气流方向上的扩散传递和在气流横向上（r 方向）的扩散传递相比，可以忽略不计，即

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \ll \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{3-92}$$

这样的假定对于具有一定长度的管道来说，是足够严格的。因此式（3-91）可改写成

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{D}{w}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right] \tag{3-93}$$

为了便于分析火焰的长度及其影响因素，变换式（3-93）中的各项。令

1）$r' = \frac{r}{R_2}$；

2）$c' = \frac{c}{c_0}$，其中 $c_0 = c_r + \frac{c_k}{i}$，$i$ 表示完全燃烧 1mol 气体可燃物所需的氧气物质的量；

3）$z' = \frac{D}{wR_2^2}z$，并代入式（3-93），则得

$$\frac{\partial c'}{\partial z'} = \frac{\partial^2 c'}{\partial r'^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c'}{\partial r'} \tag{3-94}$$

其边界条件 $r=0$，$r=R_1$ 及 $r=R_2$，分别变为 $r'=0$，$r'=\frac{R_1}{R_2}$及 $r'=1$，因此式（3-94）之解具有下列函数关系

$$c' = f\left(f', z', \frac{R_1}{R_2}\right) \tag{3-95}$$

或者写成

$$\frac{c}{c_0} = f\left(\frac{r}{R_2}, \frac{Dz}{wR_2^2}, \frac{R_1}{R_2}\right) = 0 \tag{3-96}$$

火焰前沿系在 $c=0$ 处，故火焰前沿形状的方程式由式（3-96）可得

$$f\left(\frac{r}{R_2}, \frac{Dz}{wR_2^2}, \frac{R_1}{R_2}\right) = 0 \tag{3-97}$$

当空气过量时，火焰长度即为 $r=0$ 时的 z 的数值。而当气体可燃物过量时，火焰长度即为 $r=R_2$ 时 z 的数值 L_B，故由式（3-97）可知

$$\frac{DL_B}{wR_2^2} = 常数 \tag{3-98}$$

火焰长度 L_B 为

$$L_B \propto \frac{wR_2^2}{D} \tag{3-99}$$

由式（3-99）可知，当气流流动速度 w 增加和喷燃器半径增大（成平方关系）时，则火焰长度亦增加。反之，则当扩散系数 D 增加时，则火焰长度减短。

将式（3-99）改写成

$$\frac{L_B}{R_2} \propto \frac{wR_2}{D} \tag{3-100}$$

对于层流工况来讲，假定 $D \approx \nu$，其中 ν 表示运动粘度。

则

$$\frac{L_B}{R_2} \propto Re \tag{3-101}$$

式中　Re——雷诺数，$Re = \frac{wR_2}{\nu}$。

可见此值$\frac{L_B}{R_2}$系与 Re 数成正比，这只适用于层流工况。

对于圆截面喷燃器，空气和气体可燃物在单位时间内的流量和与 wR_2^2 成正比，故而由式（3-99）可知

$$L_B \propto \frac{q_V}{D} \tag{3-102}$$

式中　q_V——在单位时间内空气和气体可燃物的流量和，单位为 m^3/s。

所以在圆截面喷燃器中，在一定的气体流量下，其火焰长度与速度，管径无关。

对于缝隙形喷燃器，则气体流量正比于 wR_2。故由式（3-99）可知，其火焰长度 L_B 为

$$L_B \propto \frac{wR_2}{D} \tag{3-103}$$

式（3-103）中的 R_2 应理解为喷燃器的宽度，单位为 m。

对于湍流流动工况下，扩散燃烧时的火焰长度公式亦与式（3-99）相仿，仅不过将式（3-99）中的扩散系数换成平均湍流扩散系数 D_T。即湍流工况下扩散燃烧的火焰长度 $L_{B,T}$为

$$L_{B,T} \propto \frac{wR_2^2}{D_T} \tag{3-104}$$

式中　D_T——平均湍流扩散系数，与 Re 数的关系如下

$$D_T = 9 \times 10^{-3} pRe^{0.84} \tag{3-105}$$

由式（3-102）及式（3-103）可见，在湍流流动工况下，扩散燃烧的火焰核心的长度随气体速度及喷燃器管径增加而增加，但其增加程度比层流工况下小。

综合以上所述，不论气体的流动工况为层流或湍流，在化学非均匀的扩散燃烧过程中，其火焰的性质在很大程度上取决于气体的空气动力特性和混合过程的物理因素，而火焰核心的长度基本上与火焰传播的正常速度无关。

3.6 火焰稳定的基本原理和方法

在燃烧技术中，十分重要的问题是保证已着火了的燃料不再熄灭，即要求火焰前沿能稳定在某一位置，这样就能使燃烧过程稳定的继续下去。若火焰前沿不能稳定，被气体越“吹”越远，这样必然导致熄灭。要保证火焰前沿稳定在某一位置的必要条件是：可燃物向前流动的速度等于火焰前沿可燃物传播的速度。这两个速度方向相反，大小相等，因而火焰前沿就静止在某一位置上。如图 3-32 所示为本生灯火焰的形成机理，有四种不同工况。将壁面附近的气流速度和火焰传播速度的分布图进行比较，就可以分析出火焰是怎样稳定在喷嘴出口处的。当预混气体流量很小时，使得出口断面上的流动速度 w 总是小于 u_H 时，火焰就会向管内传播，造成回火。另一方面，若流速过高，w 总是大于 u_H 时，则会“吹灭”火焰。只有当 u_H 和 w 两分布曲线在某一径向位置相切时，才能达到临界条件。图 3-32d 表示稳定的燃烧状态。

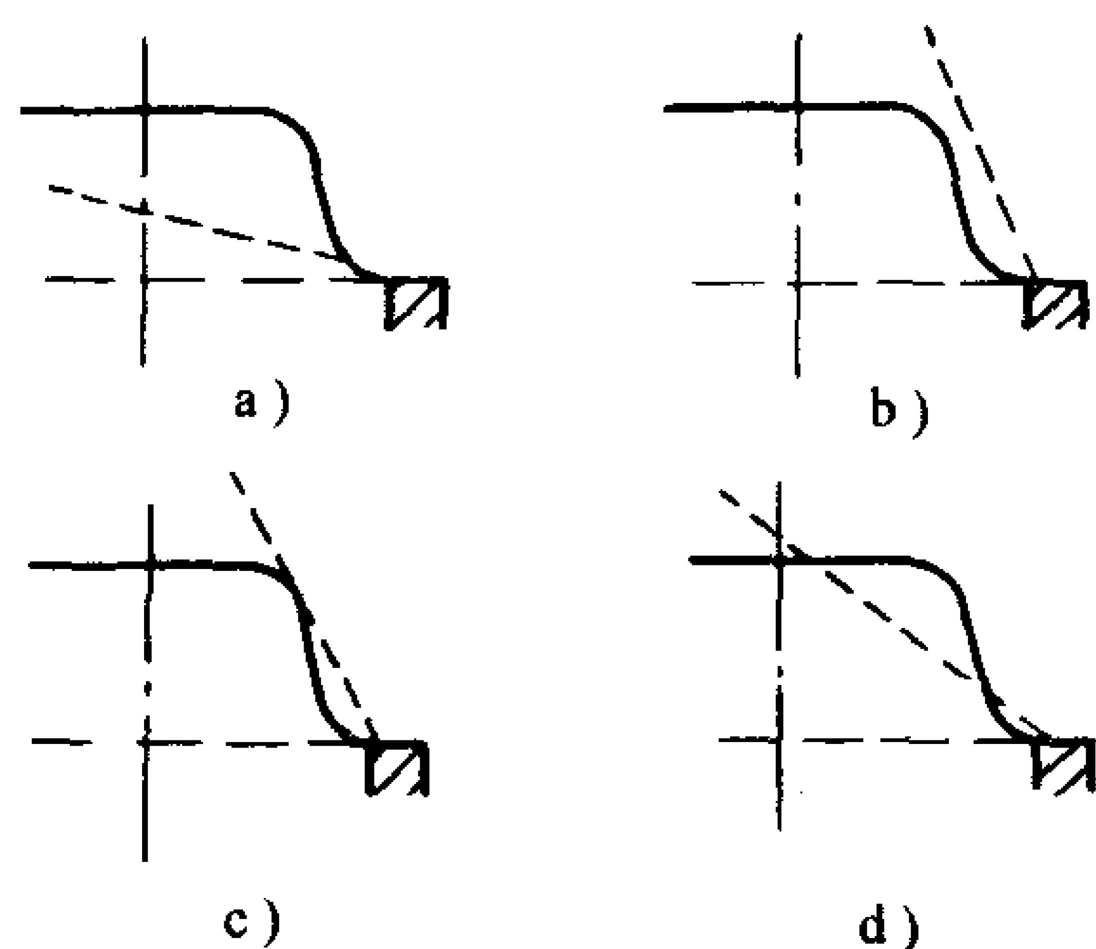


图 3-32　火焰锋面在本生灯壁面附近稳定

a) 回火　b) 吹灭　c) 临界　d) 稳定

……—来流速度法向量的分布

———火焰速度分布

3.6.1 火焰稳定的几个特征

3.6.1.1 火焰根部的形状

火焰由喷嘴喷出后，火焰锥的形状不可能是正锥形的，否则火焰就难以稳定在炉内某一位置。其理由如下：假设火焰是正锥形，那么根据 3.2 所述，在火焰锥中法向正常传播速度和气流速度之间的关系为

$$u_T = w\cos\phi = w_n \tag{3-106}$$

由图 3-33 可知，此时气流可分为两个分速，一个为垂直于火焰锥的 w_n，其大小刚好等于 u_H，另一个为平行于火焰锥的 w_S，这个分速不断地将前沿带离喷嘴。故着火后经过 τ_1 瞬间，火焰前沿被 w_S 带至图 3-33b 的位置；在 τ_2 瞬间时，只有在火焰锥顶存在少许火焰前沿（图 3-33c），因此归根到底，火焰是要被吹走而熄灭的。

可以推想，对于稳定燃烧的火焰根部不会是正锥形。由试验发现，在火焰根部出现有一圈 $w=u_H$ 的点火环，在点火环内 φ 角等于零，这才能保证 $u_H=w\cos\varphi=w_n=w$；$w_S=w\sin\varphi=0$（图 3-34）。出现点火环的主要原因是：①对气流来说，靠近壁面的速度 $w\to0$；②由于管壁向外大量散热，其温度较低；③在管壁附近很多活化分子被中断，使链反应变慢。这些都导致 u_H 的降低，因此在火焰根部总可以找出某一圆环，保证条件 $u_H=w$ 实现。

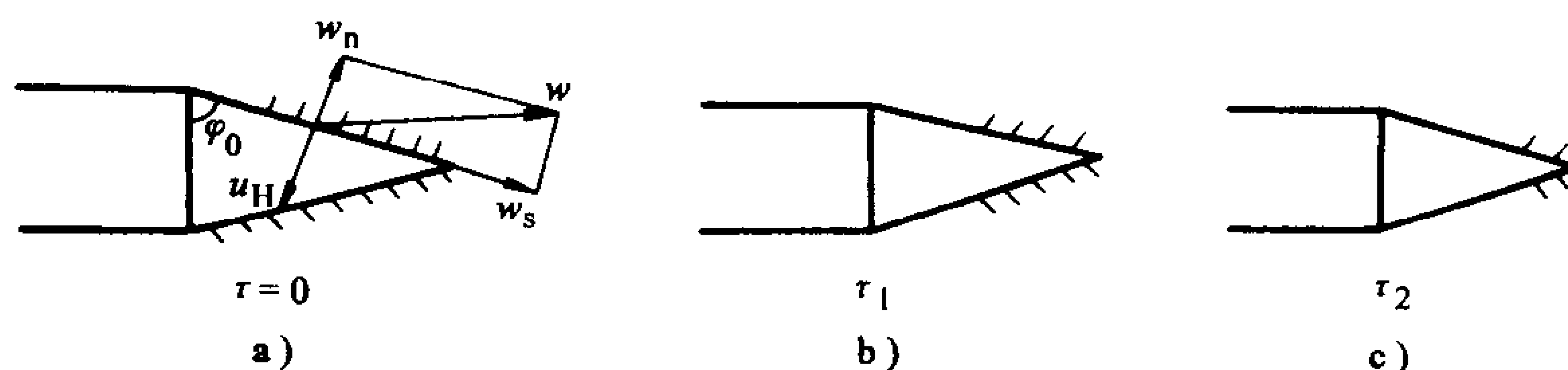


图 3-33 火焰根部的理想形状

试验经常发现，在湍流工况下的动力火焰稳定性较差。这是因为湍流运动的速度场在轴心分布较平坦，但其在管壁处速度梯度则比层流的高得多，因此使得形成 $u_H=w$ 的火焰根部圆环面积变小，再加上气流不断的脉动，就导致湍流动力火焰较难稳定。

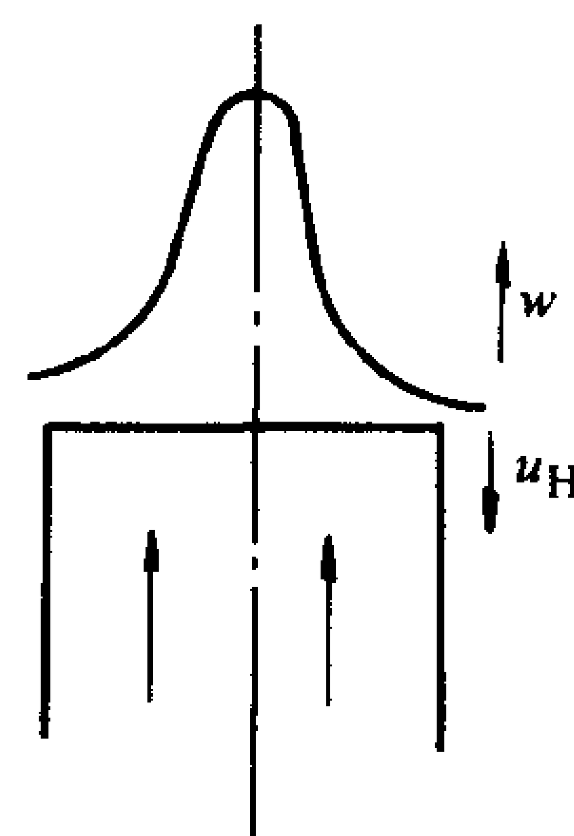


图 3-34 火焰的正直形状

3.6.1.2 火焰顶部的形状

试验发现，火焰顶部也不成尖锥形，而一般往往形成一个圆角。这可以用和上面同样的道理来解释，如果火焰锥不成圆角，则不能保证条件 $u_H=w$ 实现，因此火焰锥也就不可能稳定。

3.6.1.3 火焰前沿的位置

对于动力火焰，火焰前沿的位置一般只取决于流体动力条件，即稳定在 $u_H=w\cos\phi$ 的表面内。对于扩散火焰，上述条件仍然要遵守，但是由于可燃物浓度成份不断变化，故 u_H 并非常数，此时火焰前沿一般稳定在过量空气系数 $\alpha=1$ 的表面上。理由如下：假设在 $\alpha<1$ 表面存在有火焰前沿，由于这里氧气含量的不足只能部分燃烧。剩余未燃可燃物则继续往前运动，当遇到了迎面而来的氧气时，这些过剩可燃物和氧反应，使得本来供给火焰前沿的氧量越发减少，即越是 $\alpha<1$。这样，在火焰前沿能烧去的可燃物进一步减少，如此反复，火焰前沿在 $\alpha<1$ 处必然不可能存在，而向前移动至 $\alpha\approx1$ 的地方。同理亦可判断，火焰前沿也不可能稳定在 $\alpha>1$ 的表面上。

由上述可知，为了使火焰稳定，则气流速度和燃烧速度必须相等。一般工业用燃烧设备中往往都是气流速度大于燃烧速度，故为了使火焰能够稳定，可

以采用下列原则：

1）在自由火焰边界层中实现火焰的稳定，如常用的自由射流火焰；

2）引入外界能源稳定火焰，如用电火花点火、煤粉火焰中应用重油辅助喷嘴等；

3）利用空气动力回流特性来稳定火焰，如旋转射流、绕非流线型物体流动等；

4）利用热流循环来稳定火焰，如利用炉壁拱等辐射。

关于各种稳定方法及其稳燃原理将在本节稍后加以分析。

3.6.2 火焰的回火和吹熄的临界条件

设有某一定成分的可燃物自喷嘴喷出后形成类似于自由射流的流动工况，在喷嘴边缘上和周围介质之间形成了边界层区域，此时燃烧速度和流动速度之间的分布如图 3-37 所示。在喷嘴内部，火焰是不可能稳定的，在靠近喷嘴壁面处，散热较快，使可燃物温度降低。由试验得知，火焰法线正常传播速度 u_H 近似与温度平方成正比，故此时在壁面附近经常会出现 $u_H < w$ 的条件。当可燃物喷离喷嘴后，由于没有金属壁的作用，散热损失显著减少，u_H 升高，在Ⅲ截面上出现一点 A，在该点有 $u_H = w$；由于散热进一步减少，u_H 继续提高，使得到Ⅳ截面时燃烧过程出现了大量介质，减小了可燃物的浓度，因而使燃烧速度 u_H 也减小，故在Ⅴ截面上 u_H 和 w 曲线又重新出现一个交点；到Ⅵ截面时交点不再存在，之后火焰就难以稳定。可见在 A、B、D、C、A 范围内存在着燃烧速度大于可燃物运动速度的条件，即存在使火焰往 A 点运动的条件。即便由于某种原因使得气流速度瞬间大于 u_H 时，火焰前沿便被带回 $ABDCA$ 范围内，但瞬时过后，又有 $u_H > w$，使得火焰前沿又回复到 A 点。故可把 A 点看成是不动的点火源，A 点的位置与流体动力及可燃物特性等等条件有关。

以上讨论是对简单的层流火焰进行的，对于工程上经常使用的湍流火焰，情况比较复杂，但基本原理是类似的。根据图 3-35 所示的模型，并假设在喷嘴壁面和边界层附近 u_H 和 w 近似为线性变化，刘易斯等提出了边界层速度梯度相等的火焰稳定理论。即要使火焰稳定能得到实现，气流速度和燃烧速度在该点处的梯度必须相等。如果 w 和 u_H 都是线性变化，则同时满足了 $u_H = w$ 的条件，对于层流火焰，一般得出抛物线的速度分布规律

$$w = w_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \tag{3-107}$$

此时，为了使火焰稳定在喷嘴口且不至于产生回火的条件为

$$\left(\frac{\mathrm{d}u_H}{\mathrm{d}r}\right)_{r=R} \leqslant \left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r}\right)_{r=R} \tag{3-108}$$

对式（3-107）进行微分，可得

$$\left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}r}\right)_{r=R} = \left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r}\right)_{r=R} = \frac{4q_V}{\pi R^3} \tag{3-109}$$

式中 q_V——流出喷嘴的体积流量；

R——喷嘴直径。

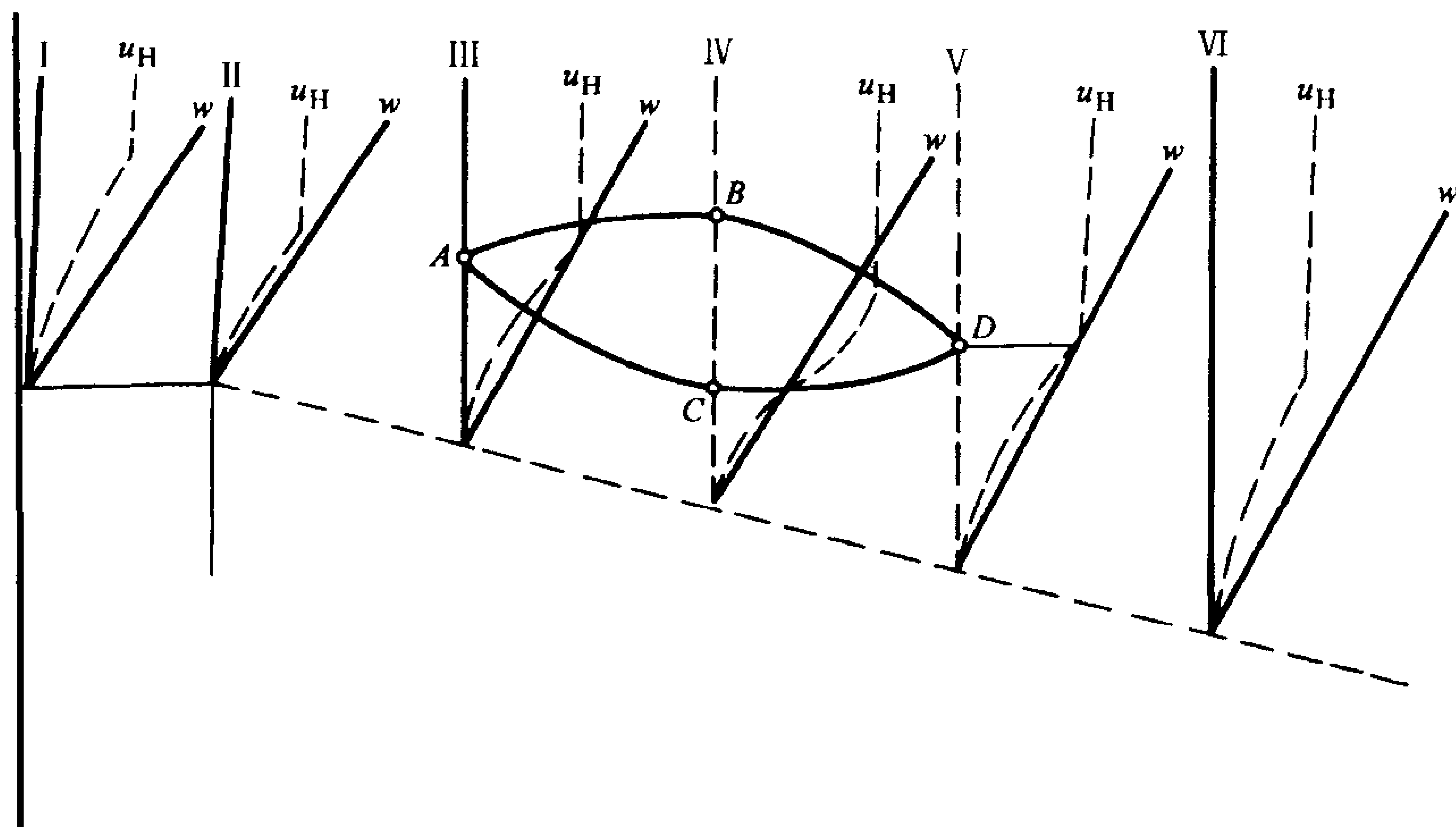


图 3-35 边界层中火焰稳定的模型

可见要使火焰稳定在喷嘴口而不在喷嘴内燃烧必须要满足式（3-109），此式即为**不回火的临界条件**，当可燃物流量 $q_{V1} < q_V$ 时，则会出现回火。目前理论上还很难准确求出 $\left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}r}\right)$ 的变化规律，因此临界条件一般由试验决定。同理亦可求出临界脱火的条件，即当可燃物速度大于某一定值时，火焰会被吹熄，如图 3-35 中 D 点，在该点处燃烧速度和气流速度梯度亦应相等。只要知道该点处的气流速度和燃烧速度分布规律，同样可求出类似于式（3-109）的脱火临界条件。格鲁尼埃（Grunier）等把刘易斯的模型推广到湍流工况中。作者认为在任何喷嘴的湍流流动仍会出现有层流边界层，而能量损失主要耗费在边界层上，根据牛顿摩擦定律可写出

$$\mu \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r} \times 2\pi R = \left(\frac{\Delta p}{l}\right)\pi R^2 \tag{3-110}$$

式中 μ——分子动力粘度；

l——长度；

Δp——由阻力所产生的压力降，一般可用阻力系数 λ 来表达。

$$\Delta p = \lambda \frac{1}{2R} \frac{\rho w^2}{2}$$

代入上式可求出边界层内速度梯度和流动参数的关系

$$\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r}\right)_{\mathrm{b}} = \frac{\lambda \overline{w} Re}{16R} = \frac{\lambda q_V Re}{16\pi R^3} \tag{3-111}$$

式中　下角 b——“边界条件”；

$\overline{w}$——气流平均流动速度；

q_V——气流体积流量，$q_V = \pi R^2 \overline{w}$；

Re——雷诺数。

$$Re = \frac{2wR}{\nu} = \frac{2q_V}{\pi R \nu} \tag{3-112}$$

得出气流速度梯度后，就有可能应用边界层上火焰稳定的临界条件式（3-111）。应当指出，式（3-111）对层流工况和湍流工况都同样适用的，不同的只是阻力系数 λ 值，在层流工况下，阻力系数和雷诺数有如下的关系

$$\lambda = \frac{64}{Re} \tag{3-113}$$

代入（3-111）可得

$$\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r}\right)_{\mathrm{b}} = \frac{4q_V}{\pi R^3}$$

这和刘易斯所得式（3-109）完全一致，在湍流工况下阻力系数与 Re 的关系主要由试验决定，例如对圆形喷嘴

$$\lambda = 0.316/Re^{0.25} \tag{3-114}$$

3.6.3　钝体后回流区火焰稳定原理

由于钝体（非流线型物体）广泛被用来稳定火焰，因此许多研究人员对它进行了研究。火焰绕流钝体时会出现有回流区，在回流区内由于吸入大量高温烟气，使燃烧反应物温度升高，在区内某处实现了着火条件，因而产生了稳定的着火点。要使火焰熄灭（脱火）的条件是：稳定的着火点被吹至回流区界限以外，使着火不可能发生。如果认为回流区尺寸大小与形成回流区的钝体尺寸 d 有关，并设 L 表示所产生的稳定着火点与钝体的距离，则比值 L/d 就是衡量是否会出现脱火的参数。这个比值与流动条件 Re 和可燃物特性（a、u_H）以及温度等因素有关，即

$$L/d = f\left(Re, a, \frac{T_r}{T_0}\right) \tag{3-115}$$

式中　T_0、T_r——可燃物初温及燃烧温度；

a——可燃物的热扩散率。

因此，可认为着火过程所有准备工作在 L 范围内完成，故

$$L = kw\tau$$

式中 k——比例系数；

τ——燃烧时间，可用下式近似计算

$$\tau \approx \frac{a}{u_{\mathrm{H}}^{2}}$$

式中 a——热扩散率。

则 $$\frac{L}{d}=k\frac{w\tau}{d}=k\frac{wa}{du_{\mathrm{H}}^{2}}=f\left(Re,\ a,\ \frac{T_{\mathrm{r}}}{T_{0}}\right)$$

把$\frac{u_{\mathrm{H}}^{2}d}{wa}$，定义为米海尔松准则，即

$$Mi=\frac{u_{\mathrm{H}}^{2}d}{wa}=F\left(Re,a,\frac{T_{\mathrm{r}}}{T_{0}}\right)=常数 \tag{3-116}$$

实际上，准则 Mi 是有明确的物理意义的，由于钝体尺寸 d 是与回流区长度成比例的，因此比值$\frac{d}{w}$可看作是与可燃物在回流区内停留时间 τ_{r} 成比例，即

$$\tau_{\mathrm{r}} \propto \frac{d}{w}$$

而比值$\frac{a}{u_{\mathrm{H}}^{2}}$代表可燃物由开始准备至着火燃烧所需时间 τ_{i}，即

$$\tau_{\mathrm{i}} \approx \frac{a}{u_{\mathrm{H}}^{2}}$$

因此米海尔松准则实际上是代表可燃物在钝体后停留时间和可燃物燃烧所需时间之比值。

$$Mi=\frac{u_{\mathrm{H}}^{2}d}{wa}\approx\frac{\tau_{\mathrm{r}}}{\tau_{\mathrm{i}}} \tag{3-117}$$

若可燃物停留时间小于燃烧时间（$\tau_{\mathrm{r}} \ll \tau_{\mathrm{i}}$），即 $Mi \ll 1$ 时，火焰就会被吹离回流区而熄灭。理论上准则 Mi 越大越好，并且 $Mi \approx 1$ 时相应于临界稳定着火值，但由于推演过程中应用了一些比例系数，并且 τ_{r}、τ_{i} 还与可燃物特性、钝体形状等因素有关，故准则 Mi 一般不为常数。例如，对汽油空气混合物 $Mi \approx 1.145$，对丙烷、丙烯 $Mi \approx 0.45$，因此可以由米海尔松准则出发来讨论保证着火所需回流区尺寸与各参数的关系。设为保证火焰稳定所必需的 Mi 值不低于某一数值 k（一般 k 根据具体情况由试验得出）

$$Mi=\frac{u_{\mathrm{H}}^{2}d}{aw}=k \tag{3-118}$$

或写成 $$\frac{u_{\mathrm{H}}^{2}x}{aw}=k_{1}$$

这里 x 代表回流区长度（$x \leqslant d$），$k_1 = kx/d$，故

$$x = k_1 \frac{aw}{u_H^2} \tag{3-119}$$

一般热扩散率和火焰正常传播速度可表达成

$$a = a_0 \frac{(T/T_0)^n}{p/p_0} \tag{3-120}$$

$$u_H = u_{H,0} \frac{(T/T_0)^m}{(p/p_0)^s} \tag{3-121}$$

式中　$u_{H,0}$——初始火焰速度。

通常对碳氢化合物可取

$$n = 1.75,\ m = 1.8,\ s = 0.25$$

将上值及式（3-120）、式（3-121）代入式（3-119）可得

$$x = k_1 \frac{a_0 w}{u_{H,0}^2} \frac{1}{(T/T_0)^{1.85}(p/p_0)^{0.5}} \tag{3-122}$$

由此可见，为保证稳定着火所需的回流区尺寸随气流速度的升高、可燃混合物的温度及压力降低而增加，特别是温度因素对回流区尺寸影响较大。可燃物在这里也起很大的作用，燃烧得越快的可燃物（$u_{H,0}$值越大），要求的回流区尺寸越小。目前对保证着火所需回流区大小尚无可靠的估算方法。上述火焰稳定理论一般只是提供总结试验应用和方法，而没有直接计算各种参数对火焰稳定的影响。

上述的火焰稳定模型是以可燃物在回流区的停留时间及燃烧时间的比值来决定的。但是存在着另一种观点[㊀]，认为起主要作用的是回流区所能供应的热量 q_2 是否大于或等于可燃混合物着火所需的热量 q_1，可燃混合物由 T_0 加热至着火温度 T_i 所需的热量为

$$q_1 \propto w\delta\rho c_p(T_i - T_0) \tag{3-123}$$

式中　w——气流速度；

ρc_p——单位体积可燃物的热容；

δ——可燃物燃烧准备区厚度，按量纲分析：

$$\delta \propto \frac{a}{u_H} \tag{3-124}$$

式中　a——热扩散率，$a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$

㊀ 由威廉姆斯（G. Williams）和霍特尔（H. Hottel）提出。

故
$$q_1 \propto w \frac{\lambda}{u_H}(T_i - T_0) \tag{3-125}$$
在回流区高温烟气对可燃物的传热量
$$q_2 \propto \alpha d(T_g - T_0) \tag{3-126}$$
式中 d——稳燃器的特征尺寸；

$(T_g - T_0)$——高温烟气和可燃物的温差；

α——表面传热系数

$$\alpha \propto Re^n \frac{\lambda}{d} = \left(\frac{wd}{\nu}\right)^n \frac{\lambda}{d}$$

式中 λ，ν——回流区内混合物的热导率和运动粘度。

很明显，当 $q_2 \geqslant q_1$ 能稳定燃烧；$q_2 < q_1$ 即会出现脱火；则 $q_2 = q_1$ 为稳定着火的临界条件，由式（3-125）及式（3-126）可得

$$\frac{w}{d^{\frac{n}{1-n}}} \propto \frac{1}{\nu^{\frac{n}{1-n}}}\left[\frac{u_H(T_g - T_0)}{(T_i - T_0)}\right]^{\frac{1}{1-n}} \tag{3-127}$$

即火焰稳定的临界气流速度与燃烧特性（u_H、T_i），回流区尺寸（通过稳燃器直径 d），可燃物压力（p）、温度（T_0）及烟气回流的温度（T_g）等有关，如对流放热系数的试验指数 $n = 0.5$ 时，则 $w \propto du_H^2$，即和式（3-118）的主要参数相类似，但式（3-127）考虑了更多参数对稳定着火的影响。总的来说，这些火焰稳定的模型是较粗糙的，只可供定性分析和总结试验时参考。

3.6.4 火焰稳定的基本方法

钝体是最基本的稳定火焰的方法，上面已经作了详细分析，现在介绍一些其他的基本方法。

3.6.4.1 小型点火火焰稳定火焰

可在流速较高的预混可燃主气流附近放置一个流速较低的稳定的**小型点火火焰**[○]，使主气流受到小火焰不间断的点燃。图 3-36 示出了带小型点火火焰本生灯的火焰的稳定方法，其机理可以认为是把炽热气流射入高速的、冷的未燃混合气中，在两股气流的边界处进行强烈的热量和质量交换，使冷的未燃混合气温度提高，反应速率加快，而达到着火、燃烧，从而保证了主气流火焰稳定。

3.6.4.2 用反吹射流稳定火焰

本书作者及其同事们为强化劣质煤及水煤浆的着火，发展了应用**反吹射流**的稳燃技术，研制了反吹射流燃烧系统。该系统由直流燃烧器、在一定的轴向

○ 又称值班火焰或引燃火焰。

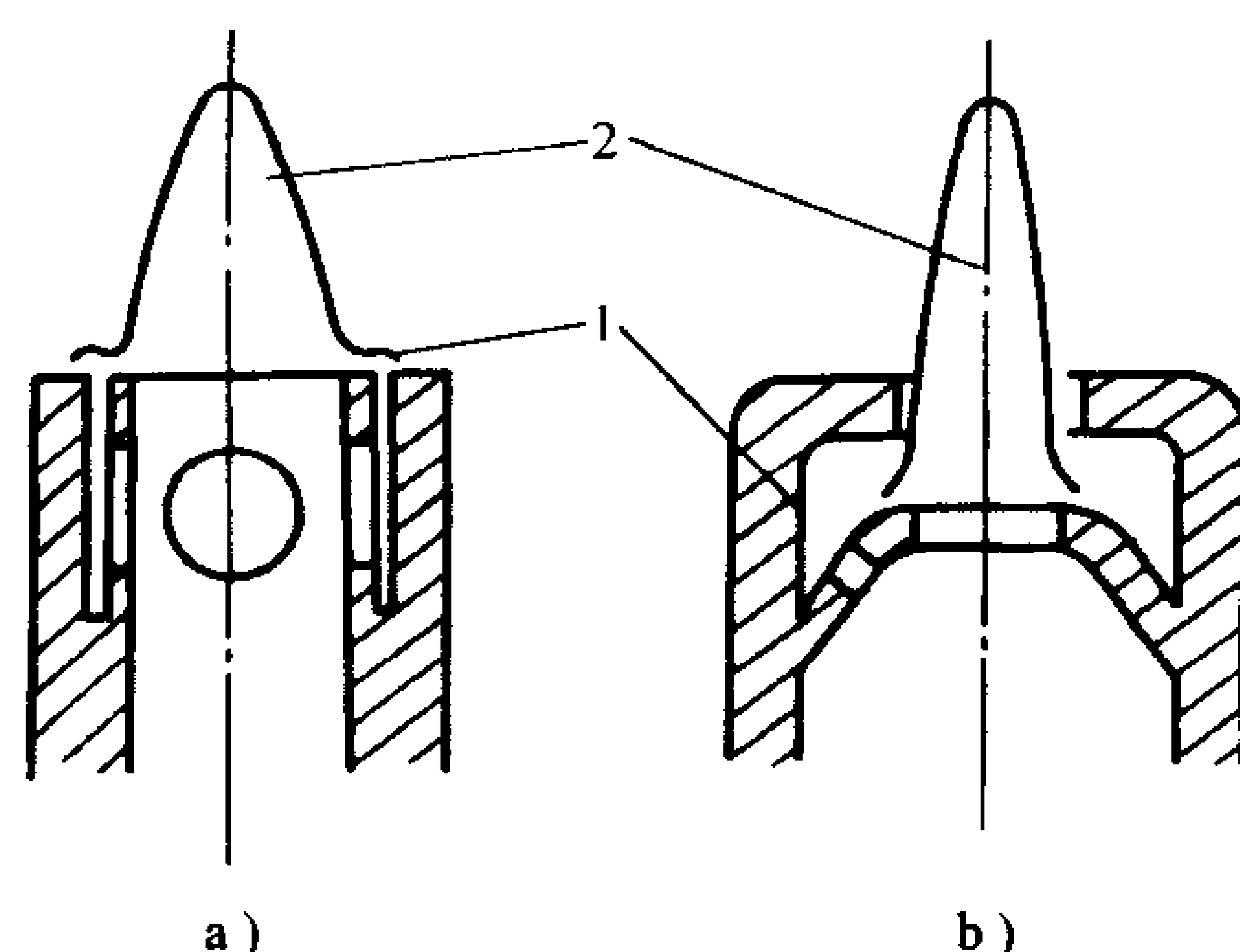


图 3-36　引燃火焰
1—值班火焰　2—主火焰

距离处沿切向布置的二次风喷嘴、炉膛中心线上反向布置的反吹射流喷嘴等设备组成，如图 3-37 所示。其中，一次风为直流风，二次风切向引入。反吹射流喷嘴的位置可以方便地调节，一般工作范围在（2～4）D[○]，喷嘴口径一般在（1/30～1/20）D。由于反吹射流的引入和卷吸作用，使得炉膛中心高温烟气随反吹射流一起倒流，形成**中心回流区**。

采用反吹射流具有如下特点：

1）反吹射流的引入在燃烧器附近形成空气动力稳燃区（见图 3-37）。由反吹射流引起的中心回流区从总体上看是一个滞止区，使流场在局部区域减速，具有稳定火焰的作用。

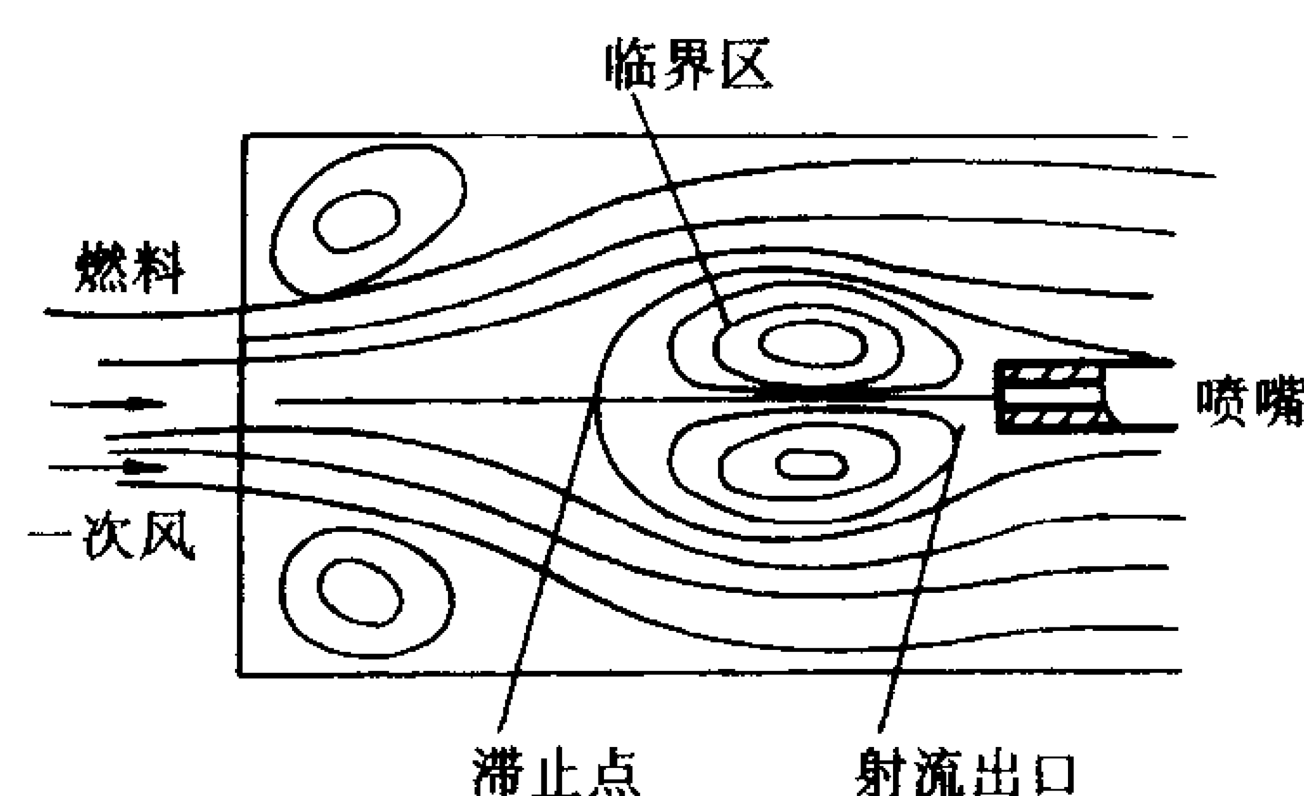


图 3-37　反吹射流直流燃烧器及流场示意图

2）形成高温中心回流区。由反吹射流引起的中心回流区是由下游高温烟气、未燃烬的可燃物直接从火焰进入回流区的燃料，以及反吹射流空气组成。一般情况下，在下游被高速的反吹射流卷吸而进入回流区的燃料已着火，反吹射流的引入使局部氧浓度升高，加快燃烧速度。只要反吹射流量恰当，由反吹射流

○　D 为炉膛内径。

引起的中心回流区的温度可比别的方式引起的回流区温度要高一些。

3）由反吹射流引起的中心回流区的回流量以及回流区长度等可以方便地调节。其回流量的影响因素有反吹射流及一次风射流雷诺数之比、反吹射流出口与燃烧器出口之间的距离、反吹射流喷嘴直径、一次风射流当量直径等，在不等温射流时还受到温度的影响。因此，可以通过调节反吹射流风量、反吹射流出口位置、反吹射流喷嘴直径很方便地调整回流区参数。

4）反吹射流风速通常选用 60～70m/s，对难燃的燃料可选取更高的值。另外，所需风量很少，仅为燃料燃烧所需风量的 1%～5%（随燃料特性而选定）。

5）反吹射流装置结构简单，形式灵活，既可以用喷嘴形，也可用环形。如改烧易着火的燃料而无需强化着火时，也可以在运行时方便地把反吹射流装置移走。

图 3-38 为有无反吹射流的温度分布试验结果。可见，两种情况下温度场分布的差别是相当明显的，有反吹射流时在第一个截面上测得的最高温度达 1460°C，这说明燃料已经着火。由于反吹射流为冷空气，它与周围高温烟气混合后，使温度有降低的趋势，但反吹射流的引入又使局部氧浓度增高而加快燃烧速度，使温度得到补偿。所以就总体而言，中心回流区是一个高温回流区，它提供了较大部分的着火热使燃料火焰着火和稳燃。

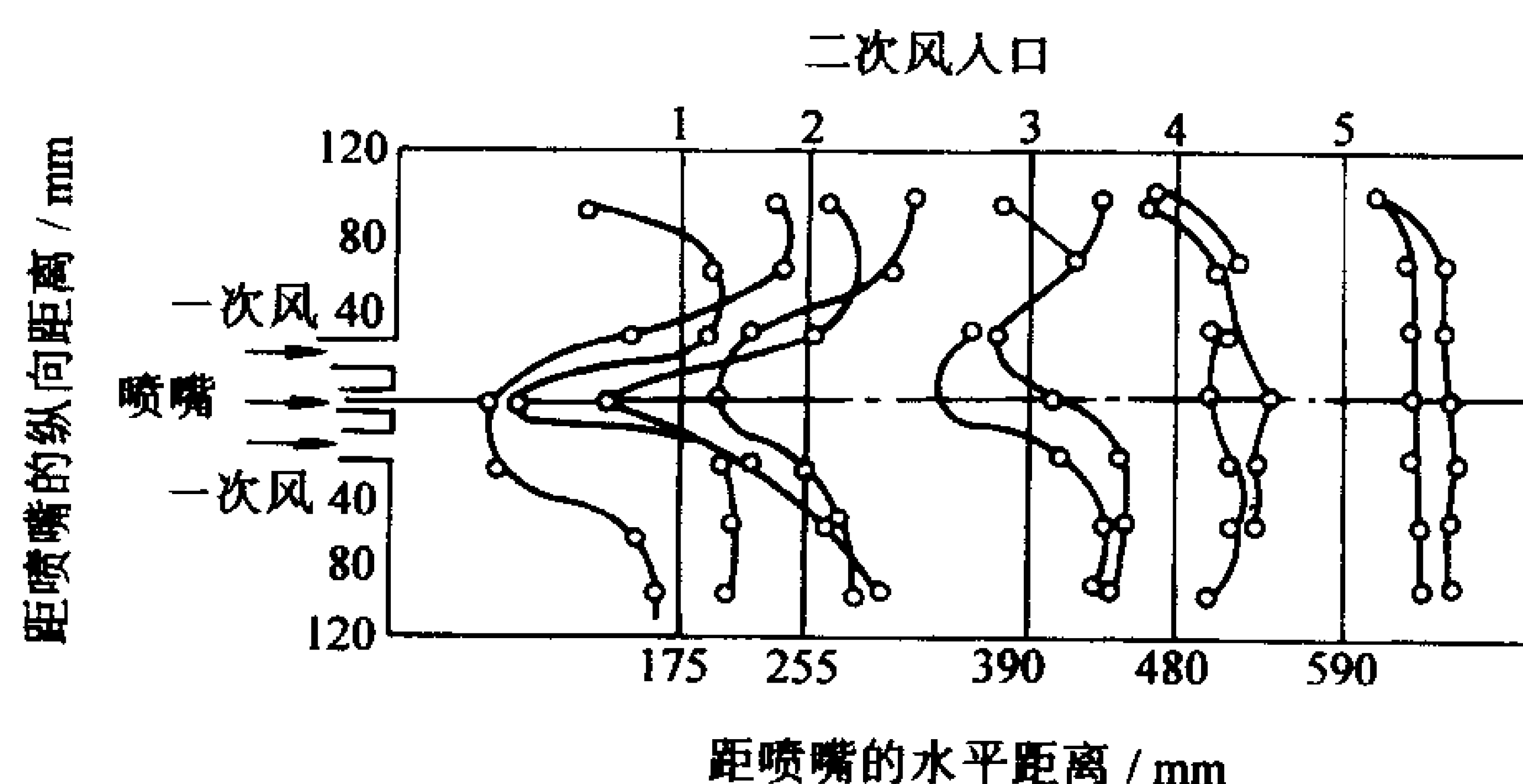


图 3-38 反吹射流对温度场的影响

○—有反吹射流试验 ●—无反吹射流试验

3.6.4.3 采用旋转射流稳定火焰

旋流燃烧器是利用强烈的旋转气流产生强大的高温回流区，从而强化燃料的着火和燃烧，同时也加速了燃料和空气的混合。旋转气流有很多优点，例如，旋转射流和气流绕钝体相比（见图 3-39），第一，要产生相近宽度的回流区，钝体所需的尺寸比旋流器的尺寸要大得多（这点对容量大的锅炉和窑炉特别重要）；第二，旋流燃烧器所产生的回流区的长度也比绕钝体来得大；第三，随着旋转强度的变化，回流区的尺寸及高温烟气回流量的调节方便。图 3-40 示出了燃烧器旋流数 Ω 由 0.38 增至 1.43 时，回流区长度增长了近 5 倍。

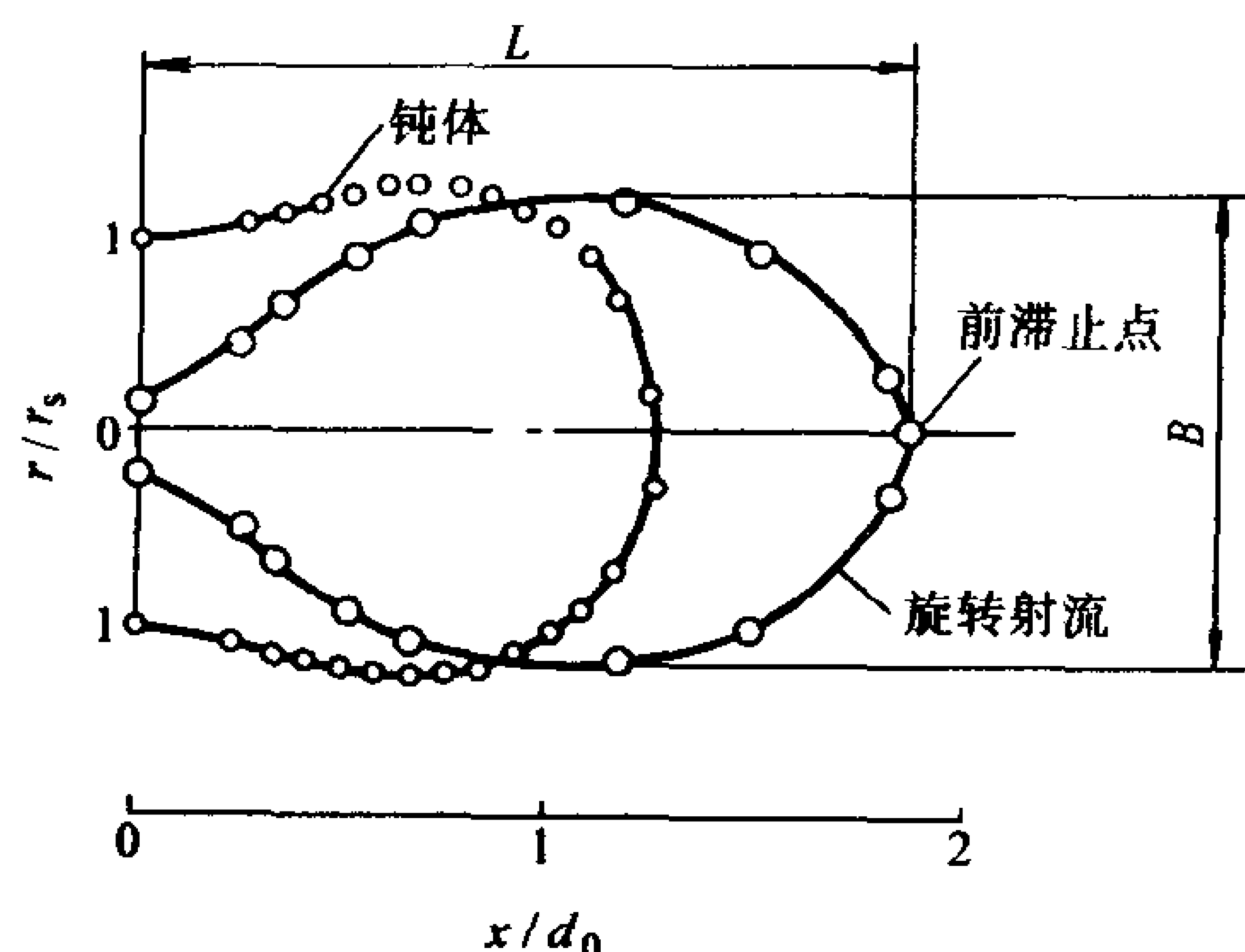


图 3-39　旋转射流和气流绕圆盘钝体的回流区

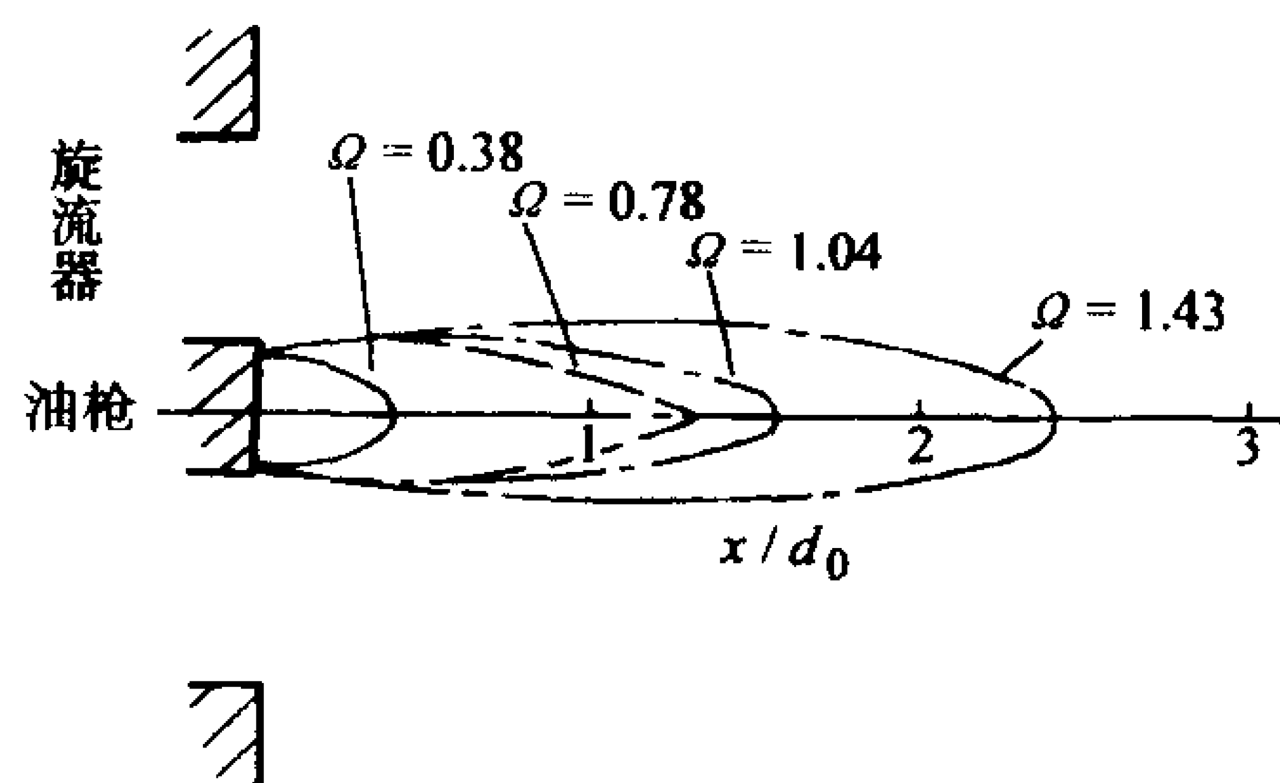


图 3-40　回流区的尺寸随旋流强度的变化

为了探求产生旋转气流的方式，首先应对旋转射流的内部结构有所认识，在图 3-41 示出了旋转射流各流动参数变化的示意图。在炉内任一点的旋转气流均可用轴向速度 u、径向速度 v、切向速度 w 及该点静压力 p 等参数加以描述，如果按照物理旋涡的概念来划分，旋转射流的流场大致可分成两个区域：

1）**外围区域**，如图 3-41a 中的 Ⅰ 区，也称为自由旋涡区。在此区域内旋转切向速度 w 随着旋流半径 r 的增加而降低，即服从拟等势旋涡规律

$$wr^n = C$$

2）**旋涡核心区**，如图 3-41b 中的Ⅱ区，通常也叫准刚体旋转区或中心旋涡回流区，其旋转切向速度 w 随半径 r 的变化规律为

$$\frac{w}{r^n} = C$$

式中　$n = 0 \sim 1.0$，其值取决于旋流燃烧器及炉膛的结构，由试验决定。

旋转切向速度最大值处即为上述两个区域的分界处。由于旋转离心效应，在旋涡核心处产生了明显的负压区（见图 3-41b 中 p 曲线），使流线偏斜，形成强大的回流区，并使轴向速度分布形成驼峰形分布（见图 3-41c 中曲线 1），在远离喷嘴处速度场才逐渐均匀化。对喷入炉内有限空间的旋转射流，除了中心旋涡回流区处，由于射流外边界的强烈卷吸作用，也会产生外回流区，而形成中心和外围两个大回流区的稳燃热源。

3.6.4.4　利用燃烧室器壁凹槽稳定火焰

实验表明，在可燃混合气流中利用燃烧器壁面凹槽可使火焰附壁面稳定。如图 3-42 所示，在凹槽内形成一个分离回流流动，这回流区就对流经的可燃混合气流由返回的高温烟气点燃而维持火焰的稳定。

实验表明，这种方法的优点是阻力小，稳定范围宽，稳定性能好，问题是高温的凹槽对于材料的选择和冷却保护提出了很高的要求，实际中实现有困难。

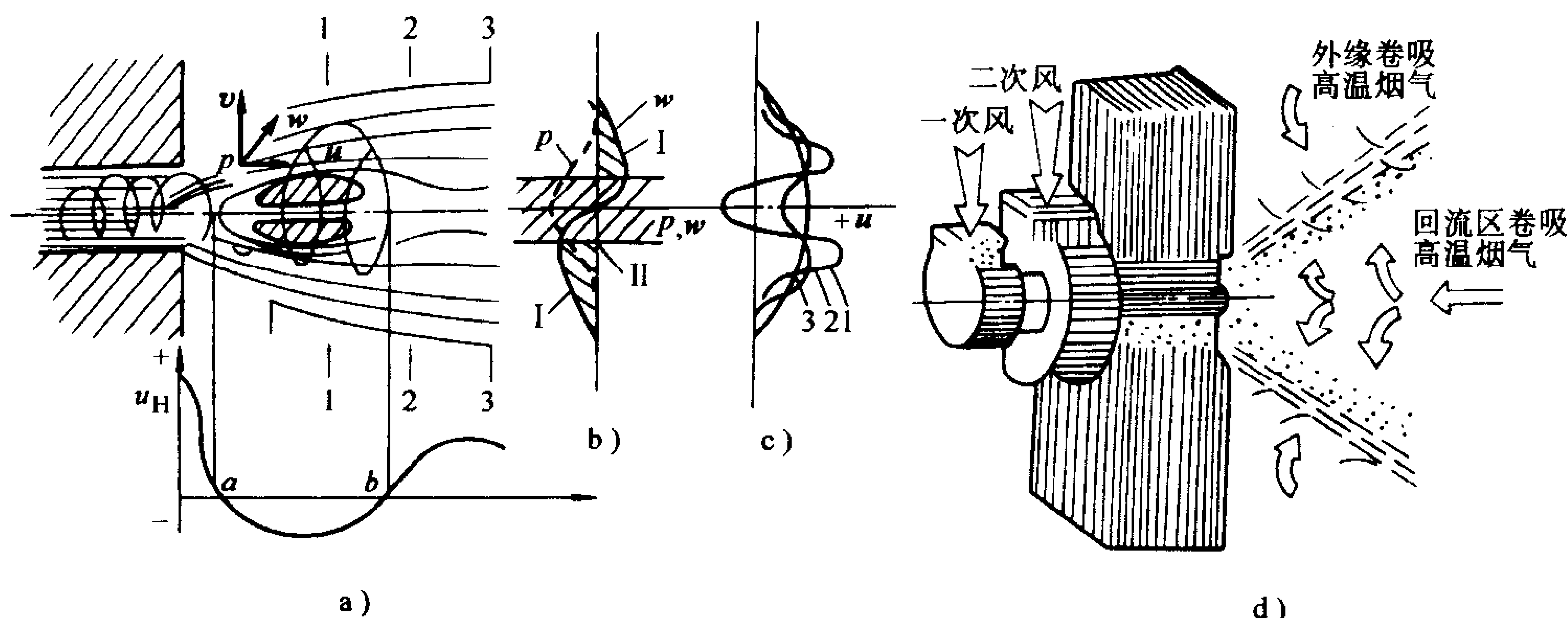


图 3-41 旋转射流各流动参数沿射程变化图

a) 射流轴心速度 b) 切向速度和压力

c) 在横截面 1、2、3 上的轴向流动速度 d) 旋流器示意图

3.6.4.5 利用带孔圆筒稳定火焰

用带孔圆筒来稳定火焰的方法就是采用所谓罐式稳定器（见图 3-43）来稳定火焰的一种方法。当气流流过如图 3-43 的圆筒（或圆锥）时，气流从小孔（一排或几排小孔）进入罐内，因圆筒顶端存在着滞止区，当其中气体被由小孔进入的射流卷吸带走后，在该外形成局部低压，以致气流回流向上补充形成回流区。

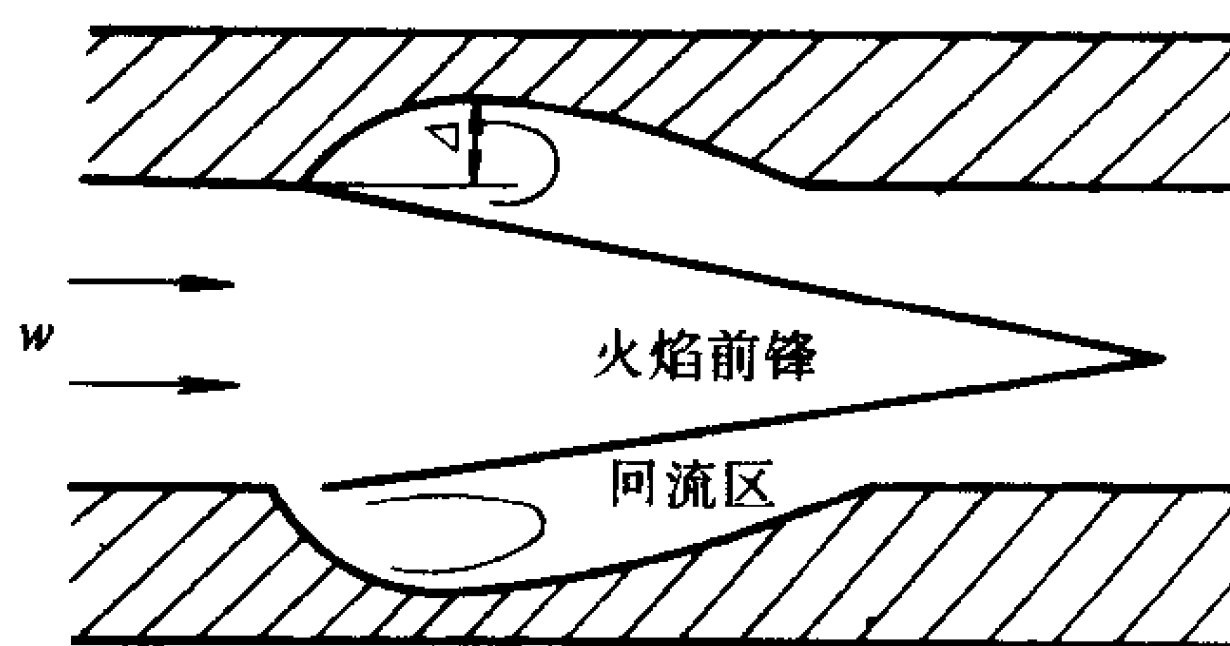


图 3-42 利用燃烧室壁凹槽稳定火焰

新鲜混合气自小孔进入后，与回流区中回流来的高温燃气相接触而被混合加热，并在小孔与小孔间截面上形成固定点火源以点燃向下流动的混合气。

图 3-44 示出（图 3-43a 型）稳定器的稳定特性。图上还给出了按理论计算

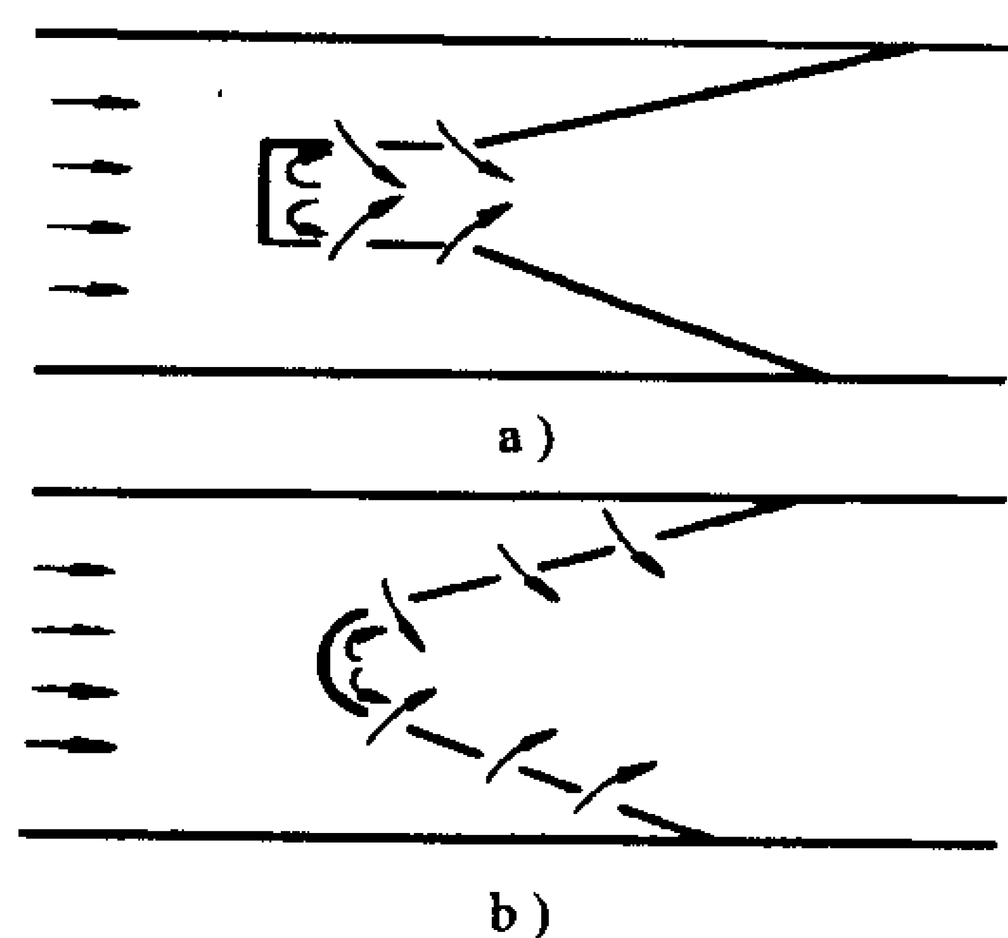


图 3-43 利用带孔圆筒稳定火焰（罐式火焰稳定器）

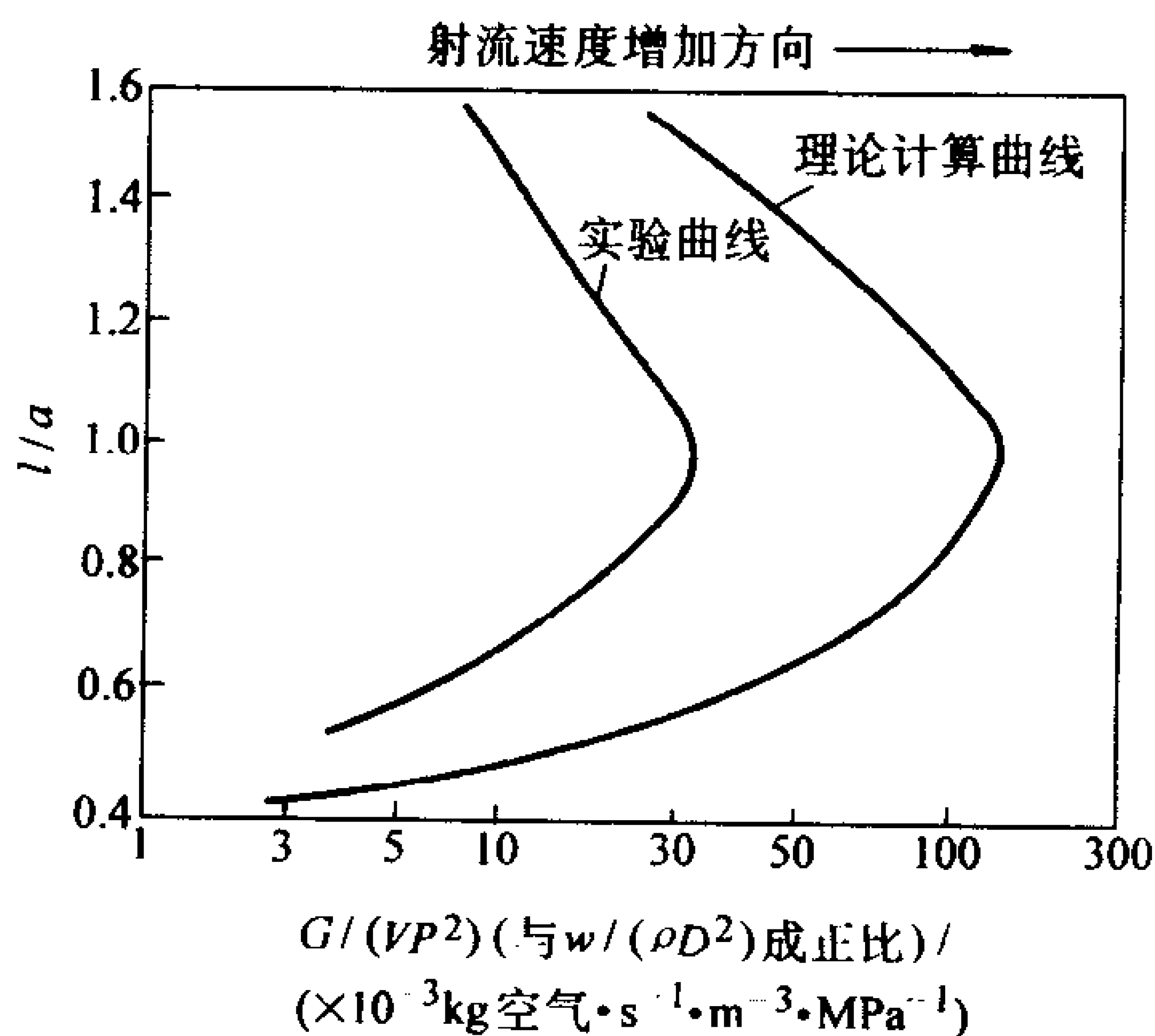


图 3-44 罐式火焰稳定器的稳定特性

出的曲线，两者形状相似，不过理论计算的 $G/(VP^2)$ 值较实验值差不多大三倍。

这种稳定方法的优点是可以人为地安排第一排小孔的轴向位置与孔径大小来控制回流区的尺寸和进入回流区的气流量，以满足所需要的稳定范围。这种稳定方法在近期航空发动机（燃气轮机及冲压发动机）的燃烧室中已有采用。不过，目前对这种稳定器的气流情况与燃烧过程还研究得不够深入。

3.6.4.6　利用流线型物体稳定火焰

从上述讨论中可看出，目前在高速气流中稳定火焰的基本原则是采用具有较大阻力的物体使高速气流滞止下来形成回流区，利用回流的高温燃气来点燃混合气以维持火焰的稳定。这样作法在稳定性方面可以具有良好的效果，但在总压损失方面却要付出不小的代价。这对超音速以及高超音速发动机来说是很不利的。因此有人设想采用流线型物体来稳定燃烧，以尽量减少稳定器所造成的流阻损失。

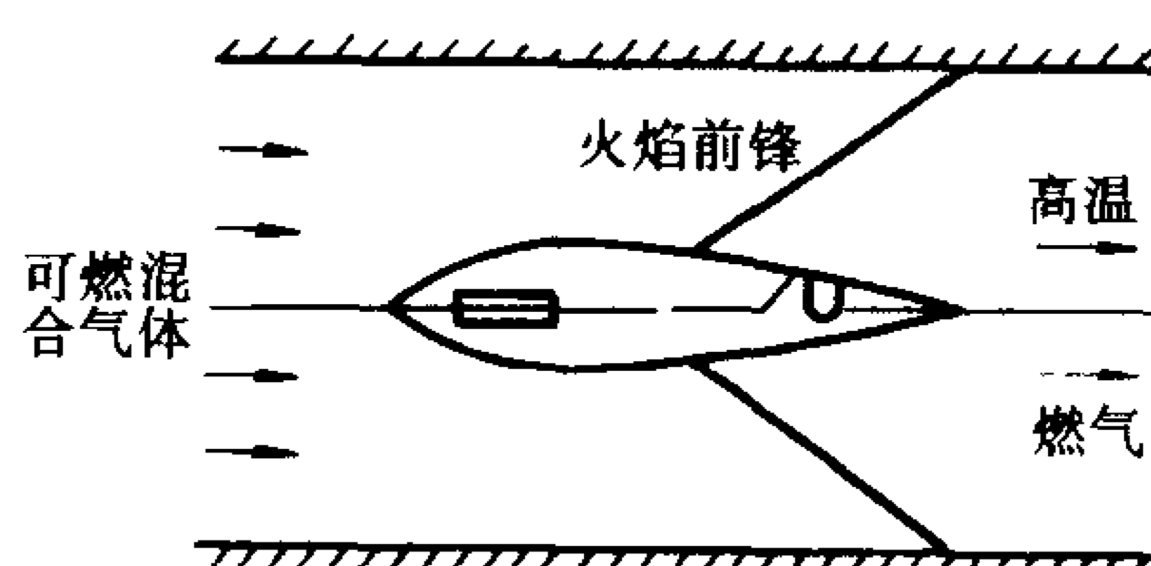


图 3-45　流线型火焰稳定器的热流方向

图 3-45 示出了流线型火焰稳定器的一种，它是**机翼流线型物体**。这种稳定方法早在 1950年已由我国著名科学家钱学森教授提出过，他认为在高速气流中可利用一个高温的流线型物体来稳定火焰。在点火时，先用加热器使稳定器头部温度升高，由它加热新鲜混合气并使之点燃和燃烧。启动后，已燃的高温燃气把热量通过稳定器尾部传到头部，使头部保持在高温状态以保证新鲜混合气不断点燃与燃烧，此时就可不必再对头部继续加热。

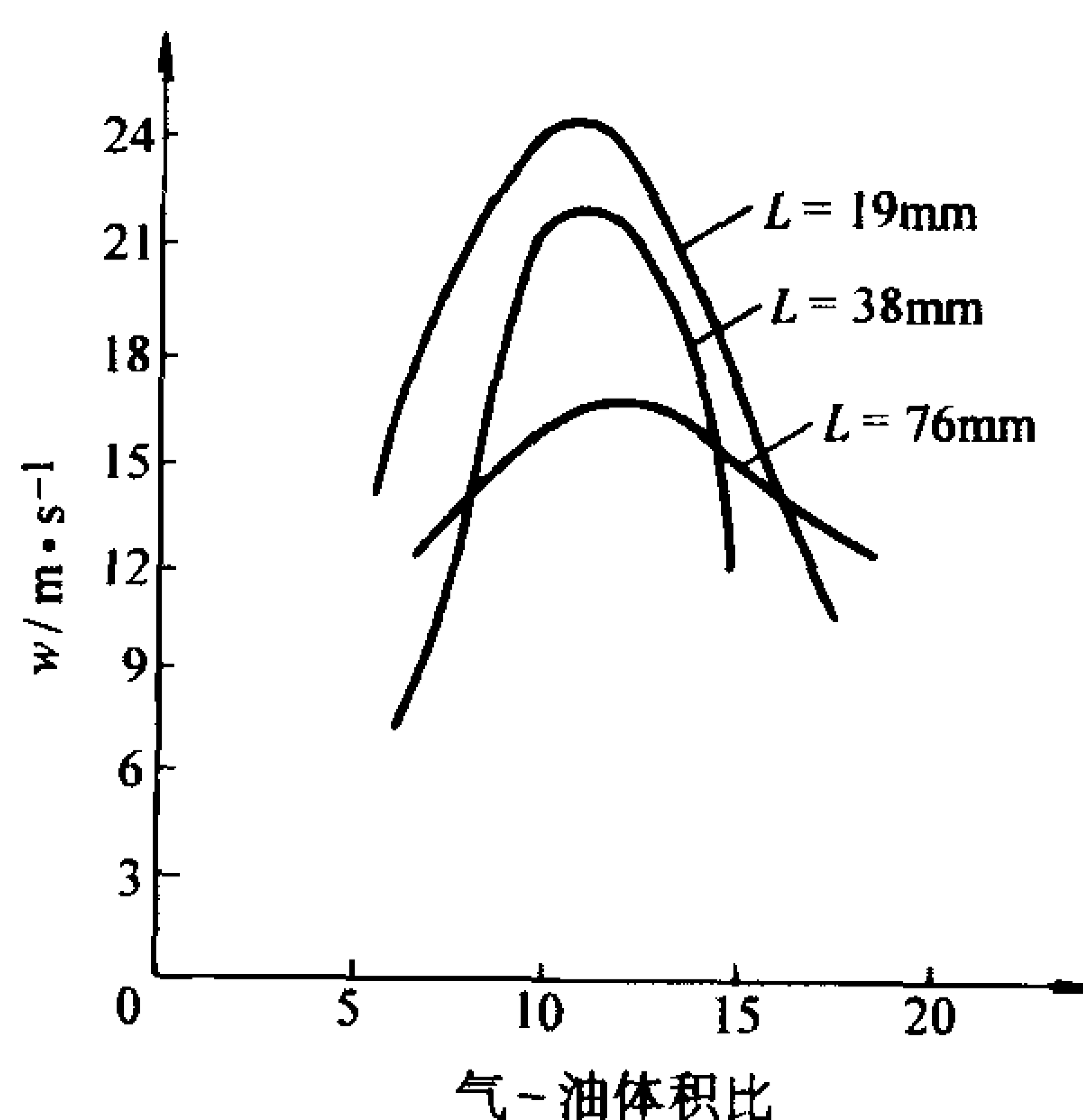


图 3-46　流线型稳定器的火焰稳定特性
混合气—丙烷 + 空气
L—稳定器长度

图 3-46 为上述稳定器的稳定特性示意图，稳定器是机翼型流线型物体，混合气是丙烷与空气的混合物。从图中曲线可看出，稳定器长度越长，最大吹熄速度越低。这是平板形（钝体）稳定器上所没有的现象。

这种稳定器的阻力很小，故适宜用于飞行器上。不过，这种稳定器目前还需进一步研究与探讨才能付之实用。

3.7　思考题与习题

3-1　在一长为 L，直径为 D 长圆管中，充满 CH_4 和 O_2 的预混气时，点火前的气体压力为0.1MPa，温度为298K，用电火花在管的左端点火，火焰向右传播。若管道热损失不能忽略，则火焰面不会是一平面，而会是一抛物面形，如图3-47所示。

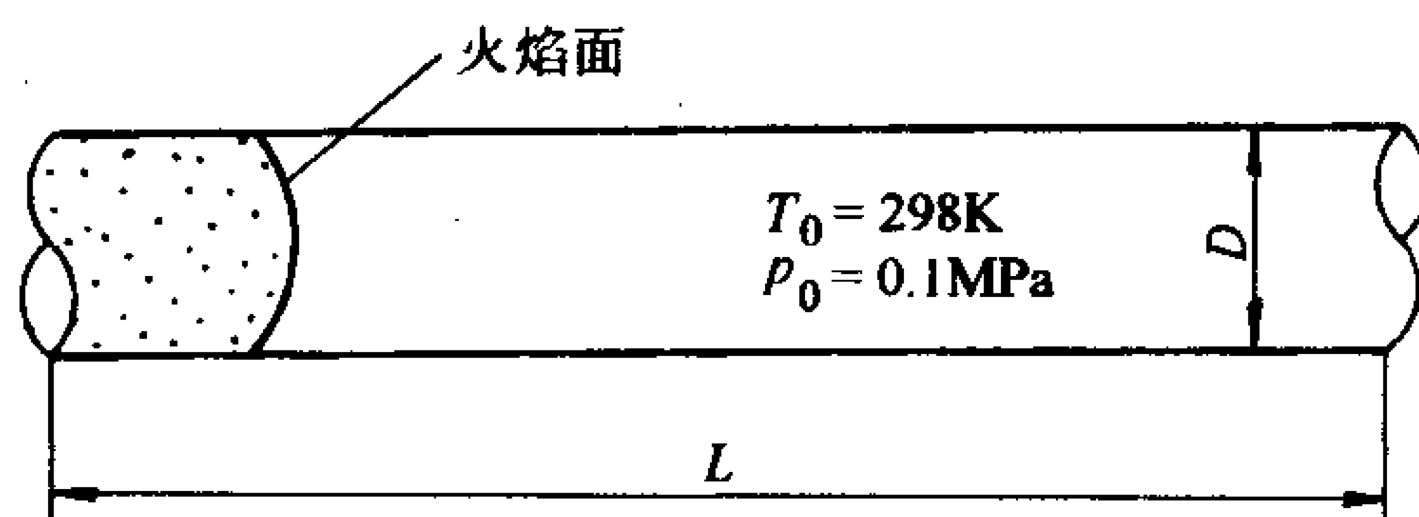


图3-47　习题3-1图

1）若要研究火焰的瞬时传播过程和燃烧波的详细结构，为用公式描述这一问题，应作哪些假定？

2）写出控制方程。

3）在所列控制方程中，为了给出源项的表达式，应考虑哪些化学反应方程式？

4）给出必需的初始条件和边界条件。

5）需要哪些经验数据和关系式。

6）预期达到的结果：沿管中心线上各个时刻的轴向温度分布和浓度分布；火焰锋面附近的径向温度和浓度分布。

7）若管径变得很小，火焰传播还能进行吗？

3-2　为预测具有化学计量数配比的 CH_4-空气混合物的回火特性应对本生灯的层流预混火焰进行数值分析。试写出所求解问题的控制方程式和相应的初始条件和边界条件，并列出所有的假设。

3-3　试列出几种常用的测量火焰正常传播速度的方法，并比较它们的优点与不足。

3-4　在下列各情况下，按火焰正常传播速度排序。

1）按化学计量数配比 H_2 与

21%O_2-79%He；21%O_2-79%N_2；21%O_2-79%Ar（以上数据均指体积分数）

2）在相同混合比下，湿 CO-O_2 和干 CO-O_2。

3）单元燃料的分解火焰和烃类-氧火焰。

4）高压和低压下的烃类-空气火焰。

5）同等条件下的空气、天然气（甲烷）、液化气（乙烷、丙烷的混合物）及电石气（乙炔）的火焰。

3-5　试对下列四种燃料在同样条件下本生灯火焰长度（内焰）的大小进行排序。

(a) 氢气　　(b) 天然气　　(c) 液化气　　(d) 电石气

3-6　甲烷与空气在化学计量数配比状态（$\alpha=1$）下用一直径为 10mm 的圆管作为甲烷或预混后后甲烷的喷管喷出燃烧。请分别就下面两种状态计算火焰长度。

1）预混火焰，混合物流速 1.5m/s。

2）扩散火焰，空气全部取自大气。

3-7　请全面比较预混火焰和扩散火焰的优缺点，并说明为什么工程上一般都不用一次空气为零的纯扩散火焰。

3-8　若本生灯的喷管不用钢管而用瓷管制造，则不易脱火，但更易回火，何故？

3-9　试列举出常用的火焰稳定的几种方法，并分析它们稳定火焰的机理及优缺点。

3-10　点燃煤气时一定要先放明火后开气阀，这是“火等气”的操作方式。决不允许用“气等火”的操作方式，因为那样极易爆炸，请分析原因。

3-11　矿山防爆电动机采用电动机外加一层细密网格，这样可防止在电动机的电刷打火引燃附近瓦斯而产生的火焰传播，从而达到防爆的目的，试说明这一做法的理论依据。

第 4 章　湍流燃烧理论及模型

上一章中，阐述了层流火焰传播的机理，证明了层流火焰传播速度是可燃混合物物理化学性质的反映。然而，实际的燃烧过程的流动通常是湍流，而湍流的出现不仅影响着流场的特征，影响着所有输运过程，也影响着燃烧速率。湍流过程十分复杂。到目前为止，对湍流问题的认识尚处于探索其机理的阶段，对湍流的本质缺乏深入的了解，对它实行数学描述，除了个别边界层问题尚缺乏突破。对于实际的湍流过程，不得不用近似和模型的方法来解决。其中，湍流的双方程模型和雷诺应力模型以其突出的实用性而被广泛使用。另一方面，对湍流理论的研究也在不断深入，这些都为解决湍流燃烧问题提供了基础。湍流燃烧问题就更为复杂，目前常用的方法也是模型方法。

4.1　湍流燃烧及其特点

以本生灯火焰为例，当 $Re<2300$ 时，本生灯喷嘴火焰为层流火焰，它的火焰十分薄，一般只有 0.01～1.0mm。在湍流时，火焰根部前沿厚度增加不多，但在火焰锥顶部，火焰明显地变得很厚。在层流火焰中火焰前沿是很光滑的，并且基本上成正圆锥形。在湍流时，火焰前沿很明显出现了脉动和弯曲，实验发现由于湍流脉动的结果，使得湍流火焰的高度比层流短得多，如图 4-1 所示。而且，当脉动速度增大时，湍流火焰高度变得越来越小（图 4-2），这是燃烧速率增快的结果。一般湍流燃烧速率用湍流火焰传播速度 u_T 来表示，它意味着湍流火焰前沿往可燃混合物方向传播的速度。试验证明，u_T 值比层流火焰传播速度 u_H 大得多，并且与湍流参数及燃料的物理化学特性有密切关系。但是在某些方面湍流火焰传播的规律和层流是类似的，例如，u_T 值随燃料浓度的变化规律和层流基本一样，即在过剩空气系数略小于 1 的地方达到最大值，过剩空气过大过小都会使燃烧温度降低，确定湍流火焰传播速度的方法有几种，通常和确定层流火焰传播速度的方法相同，即采用火焰锥的办法。

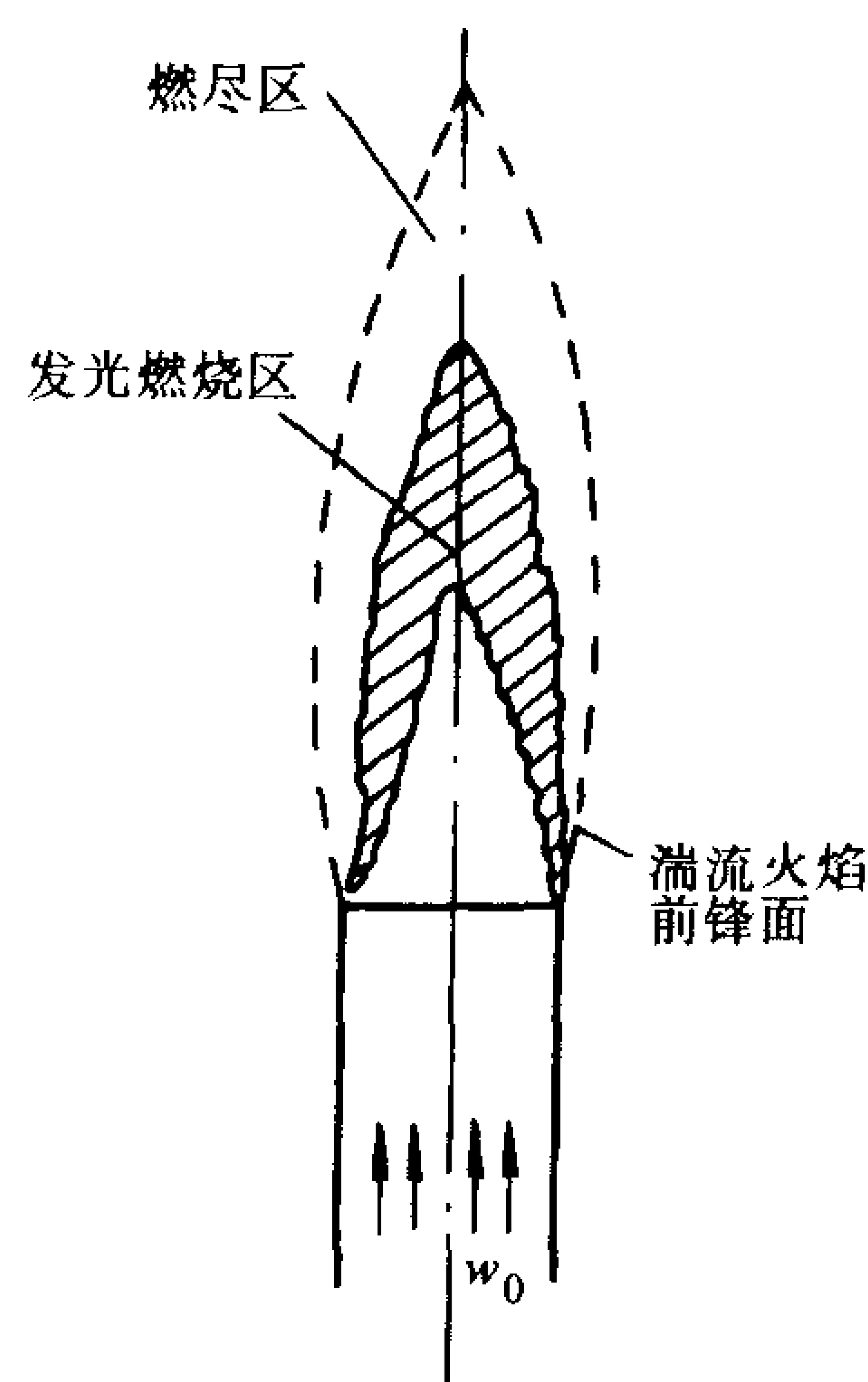


图 4-1　湍流火焰

w_0—喷嘴出口速度

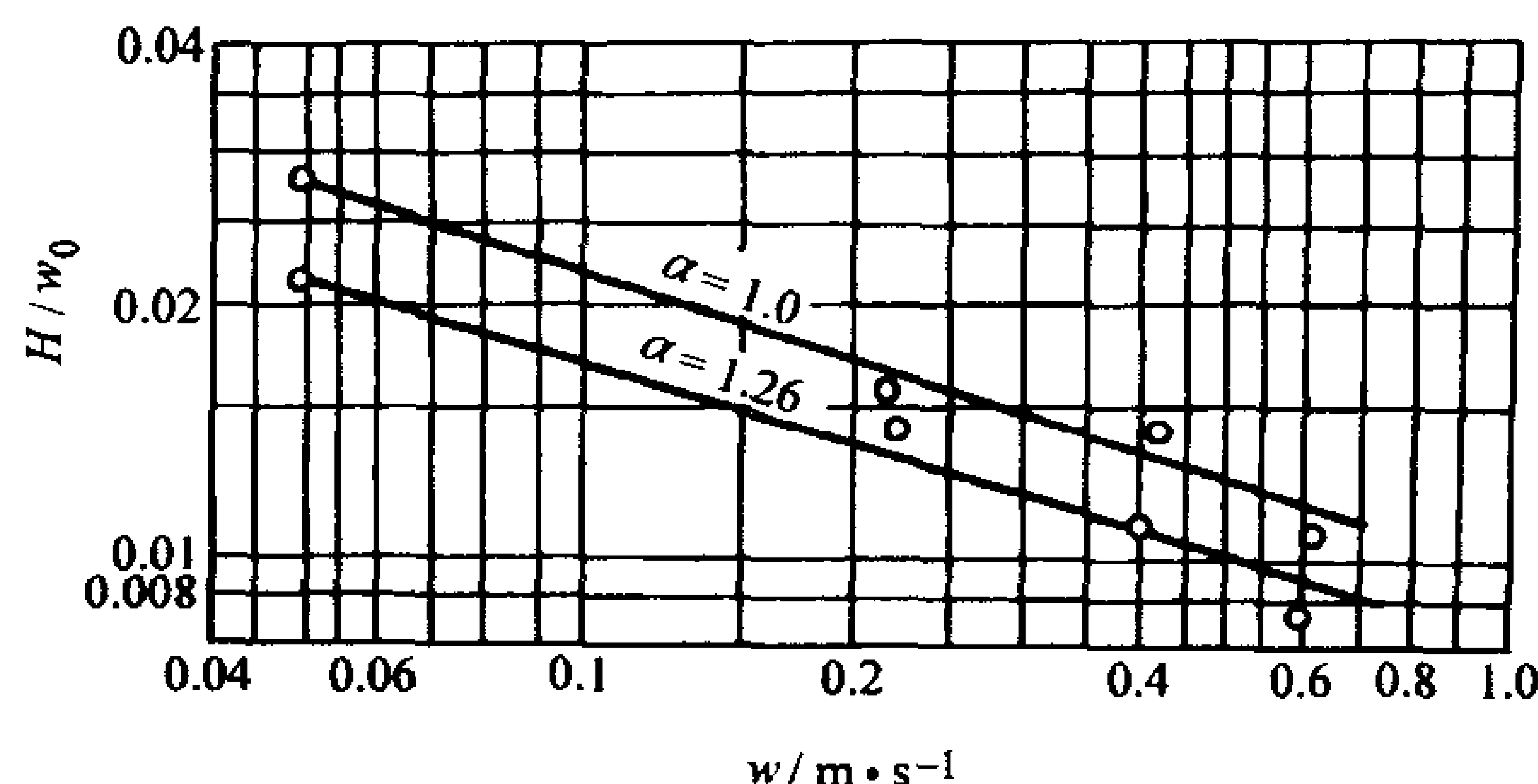


图 4-2　脉动强度对火炬相对高度的影响

对于层流工况，火焰传播速度可用计算火焰锥表面积来决定，即

$$u_H = w_0 \frac{F}{F_L} \tag{4-1}$$

式中　F——喷嘴横截面；

F_L——层流火焰锥表面积；

u_H——层流火焰传播速度，单位为 m/s；

w_0——气流速度，单位为 m/s。

对于湍流火焰传播速度，上式仍可应用，但此时要准确知道湍流火焰锥外表面积 F_T，即

$$u_T = w_0 \frac{F}{F_T} \tag{4-2}$$

式中　u_T——湍流火焰传播速度，单位为 m/s；

F_T——湍流火焰锥表面积。

但是湍流火焰前沿是很厚的，究竟取哪个表面来计算火焰锥的表面积存在有较大的争论，因为它关系到火焰传播速度能否准确确定的问题。起初认为湍流火焰锥的内表面对应于火焰传播速度最大值区，即由此决定了湍流火焰传播速度，在火焰锥的外表面，燃烧最慢，相应于层流燃烧的火焰速度。这个概念起初没有被人们所接受，并认为采用这样的方法会得出偏高的 u_T 值。博林格(Bollinger) 应用了折中的办法，即采用内火焰锥表面的中间位置来决定 u_T，但没有足够的依据。卡尔洛维茨 (Karlovitz) 采用了较科学的办法，把火焰发光最强的表面定义为决定 u_T 的锥面，因为发光最强的地方正是瞬间摆动的火焰前沿出现概率最多的地方，并且位于内外锥表面之间。肖尔 (Shore) 发现，发光最强的表面相应于氧浓度梯度变化最大的表面，表明在此表面内燃烧最强烈，因而此表面除了用光度计决定外，亦可用烟气分析法来决定。但有些学者认为：上述采用平均火焰锥面来决定 u_T 的方法是值得研究的，因为火焰传播速度的定义是未着火的可燃物相对于火焰前沿的法向速度，如果采用内外表面锥之间表

面作为火焰前沿，则可燃物经过火焰锥体内表面时由于温度升高而发生流线转折，这样就很难应用米海尔松规律（见式（3-17））来研究，如果采用火焰锥体内表面，则可免除这些缺点。虽然用纹影法拍摄证明了锥体内表面只包含有部分的火焰前沿，但正是这些火焰前沿决定了整个火焰向前推进的速度。由于存在着决定火焰前沿不同的方法，使得不同的作者往往得出不同的实验数据，为了确定火焰锥的表面，很多学者对火焰前沿的结构进行了研究，实验证明，沿着流线方向经过火焰前沿时各种特性参数发生变化的次序是：①温度升高；②火焰开始发光，离子浓度增加；③总压头开始下降；④含氧量（体积分数）下降。因此根据温度、火焰发光程度，火焰中离子浓度，压力分布，氧含量分布等等可以得出火焰锥面的位置。

研究湍流火焰过程中发展起来的方法，可以分为二类。一类为经典的湍流火焰传播理论，包括皱折层流火焰的表面燃烧理论与微扩散的容积燃烧理论。另一类是湍流燃烧模型方法，是以计算湍流燃烧速率为目标的湍流扩散燃烧和预混燃烧的物理模型，包括最新发展的概率分布函数的输运方程模型和 ESCIMO 湍流燃烧理论。

4.2 湍流气流中火焰传播的表面燃烧模型

此模型是在层流火焰传播理论的基础上发展起来的，即应用了火焰前沿的概念，并认为在湍流工况中火焰传播速度之所以会增加是由于在气流脉动作用下使得火焰前沿表面产生弯曲，因而燃烧表面 F_T 增加。在每个可燃物微团外表面上，火焰传播速度和层流火焰法线传播速度 u_H 相同，因此湍流火焰传播速度比层流火焰传播速度的增大倍数应等于因气流脉动使火焰前沿表面积增大的倍数，即

$$u_T/u_H = F_T/F_L \tag{4-3}$$

可见，为了决定 u_T 值，必须首先研究如何求出 F_T。根据气流脉动情况，一般可能会出现下列三种火焰前沿情况。

1）气流脉动速度不大，湍流标尺 l_T 比层流火焰前沿厚度 δ_L 小（$w' \ll u_H$，$l_T < \delta_L$）。考虑到 l_T 是表征微团的大小，又由于 $l_T < \delta_L$，故气流脉动对火焰前沿的歪曲不会很大，只能把光滑的层流火焰前沿变成波纹状（图 4-3a）。

2）气流脉动不很大，湍流标尺大于层流火焰前沿厚度的情况（$w' < u_H$，$l_T > \delta_L$）。此时火焰前沿弯曲得很厉害，但由于 $w' < u_H$，火焰前沿还未被分裂（图 4-3b）。

3）气流脉动及湍流标尺均较大的情况（$w' > u_H$，$l_T > \delta_T$）。此时火焰前沿

被分裂得四分五裂，而不再以连续状态出现（图 4-3c）。在三种典型工况下，火焰前沿表面积的计算方法也大不相同。艾库（K.U.Ekuh）提出了如下的计算方法。

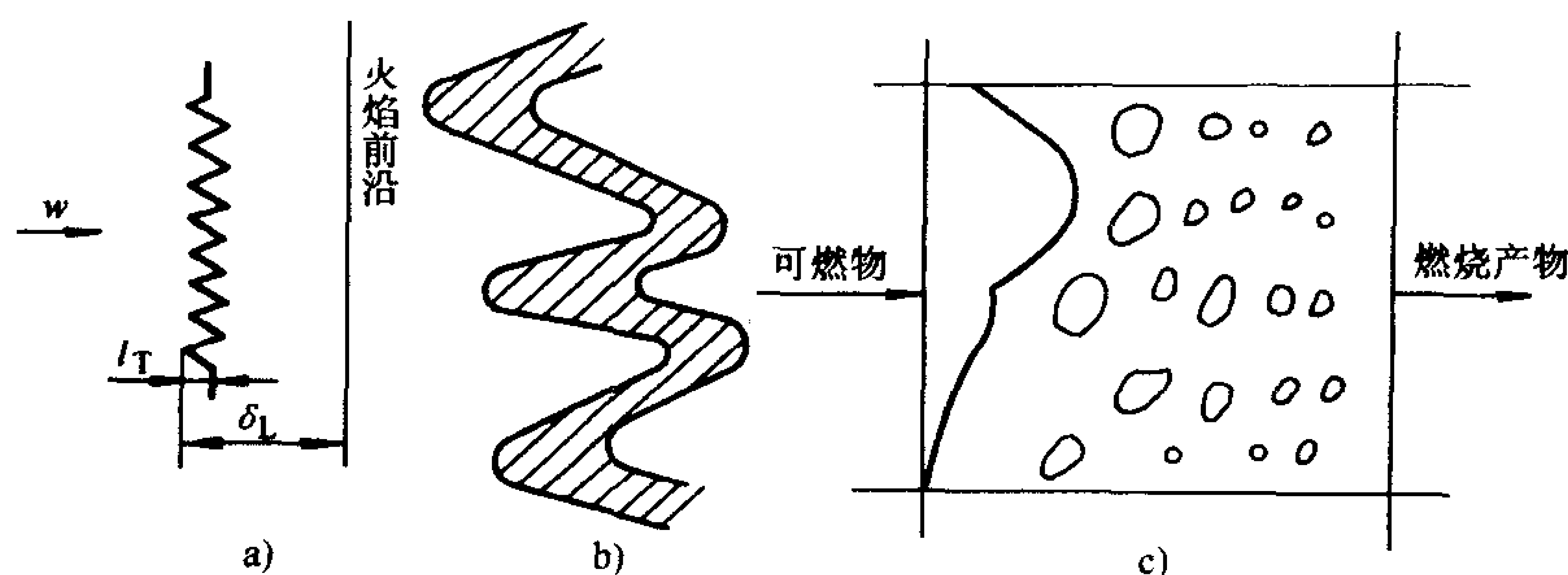


图 4-3　湍流工况下火焰前沿几种典型的工况

a) $w' \ll u_H$，$l_T < \delta_L$　b) $w' < u_H$，$l_T > \delta_L$　c) $w' > u_H$，$l_T \gg \delta_L$

第一情况是 $w' < u_H$，$l_T < \delta_L$。此时只使火焰前沿起了微弱的褶皱，火焰传播速度的增长主要是由于前沿内传热传质过程变成湍流性质，因此仍可采用第 3 章 3.2 节中层流火焰传播理论公式（3-35）来计算，只不过此时应用湍流参数来代替。对层流参数而言，有

$$u_H \propto \sqrt{\frac{a}{\tau}}$$

在湍流工况下应变成

$$u_T \propto \sqrt{\frac{a + a_T}{\tau}} = u_H \sqrt{1 + \frac{a_T}{a}}$$

根据式（3-32）写成

$$\frac{u_T}{u_H} \propto \sqrt{1 + \frac{a_T}{a}} = \sqrt{1 + \frac{w' l_T}{a}} \tag{4-4}$$

式中　τ——化学反应时间；

a、a_T——分别为分子及湍流热扩散率；

w'——气流脉动速度，m/s；

l_T——湍流标尺。

第二种情况是 $w' < u_H$，$l_T > \delta_L$。如图 4-3b 所示，假设火焰前沿近似弯曲成圆锥形，由公式（4-3）可知，由于湍流脉动使火焰前沿由 $F_L = \frac{\pi l_T^2}{4}$ 增加至圆锥表面积 $F_T = \frac{\pi l_T^2}{4}\sqrt{1 + \left(\frac{2H}{l_T}\right)^2}$（见图 4-4）。下面求出脉动火焰高度 H 和 w' 的关系：以 u_H 的速度把尺寸为 l_T 的湍流微团燃烧完毕所需时间为 $\tau \propto \frac{l_T}{2u_H}$，但在

这段时间内火焰前沿以脉动速度 w' 所运动的距离为

$$H \propto \tau w' = \frac{l_T}{2u_H} w' \quad 或 \quad H = B\frac{l_T}{2u_H} w'$$

式中 B——比例常数。

代入式（4-3）最后可得

$$\frac{u_T}{u_H} = \frac{F_T}{F_L} = \frac{\frac{\pi l_T^2}{4}\sqrt{1+\left(\frac{2H}{l_T}\right)^2}}{\frac{\pi l_T^2}{4}} = \sqrt{1+B\left(\frac{w'}{u_H}\right)^2} \qquad (4\text{-}5)$$

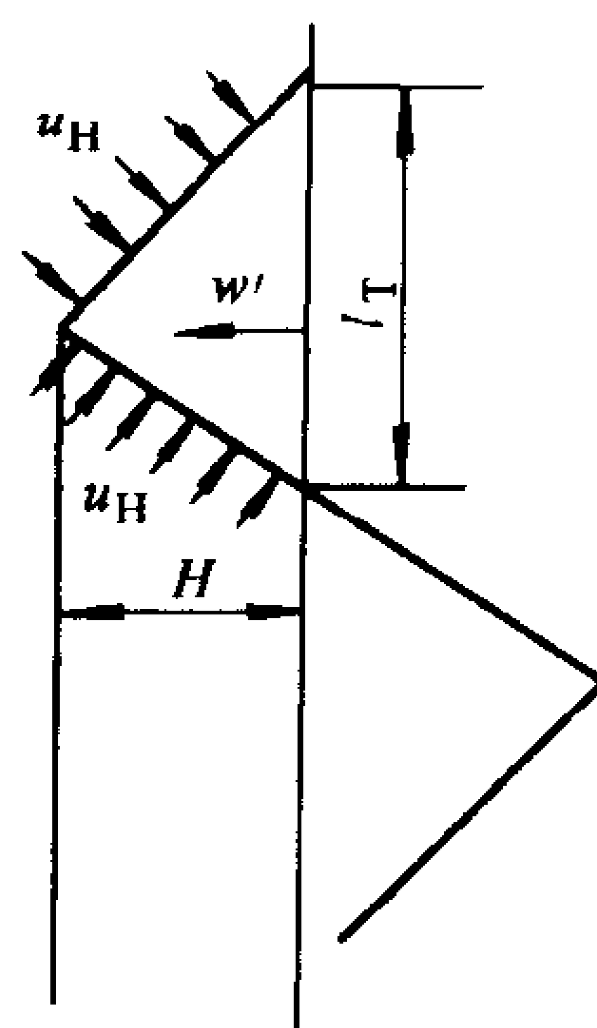


图 4-4 脉动火焰前沿位置

第三种情况是当脉动强度较大时，$w' \gg u_H$ 则 $B\left(\frac{w'}{u_H}\right)^2 \gg 1$，由式（4-5）可知

$$u_T \propto w' \qquad (4\text{-}6)$$

即湍流火焰传播速度直接与脉动速度成正比，而与燃料种类及其物理化学特性关系不大。这是因为火焰前沿被脉动撕碎，表现火焰前沿（即反应区域）变得很宽，反应表面积得到很大的增加。这样不管可燃物的特理化学特性怎样，只要它们通过这样宽的反应区，就有可能被烧完。这样的观点目前还有争论。并且，以上理论和很多实验的趋势不相一致，按照上述理论，当脉动强度愈大，湍流火焰传播速度与脉动速度的关系愈密切；但实验表明，随着脉动强度的增加，u_T 与 w' 的关系有削弱的趋势，这可能由于：

1）计算时只采用了圆锥形火焰前沿的假定。实际上火焰前沿因脉动作用后会出现各种形式的图形，应对不同形状的火焰前沿进行修正，得出不同的计算公式。

2）只考虑了强烈脉动使反应表面积得到增长这一方面，而忽略了可燃物和燃烧产物因脉动而得到强烈混合这一方面。后者是个空间容积反应，这是湍流火焰表面燃烧理论的共有缺点。为了避开计算复杂的湍流火焰表面积，卡尔洛维茨应用了湍流扩散理论，并假定火焰仍从微团表面传播，得出了和实验趋势较为吻合的计算公式。设欧拉湍流标尺 l_{Eu} 近似等于湍流微团的尺寸，而燃烧是由微团表面慢慢往微团内部传播，则要把这个微团烧光所花费的时间为

$$\tau_1 = l_{Eu}/u_H \qquad (4\text{-}7)$$

式中 l_{Eu}——欧拉湍流标尺。

在烧完这个微团的时间 τ_1 内，由于湍流脉动，火焰前沿向前移动（扩散）的平均统计距离为 $\sqrt{\overline{Y^2}}$，即火焰前沿的传播速度可表达为

$$u_T = \sqrt{\overline{Y^2}}/\tau_1 \qquad (4\text{-}8)$$

可分三种情况来计算$\sqrt{\overline{Y}^2}$值。

1）当脉动强度不大时，可以应用公式

$$\sqrt{\overline{Y}^2}=w'_y\tau_1$$

代入式（4-8）求得

$$u_T=w'_y\tau_1/\tau_1=w'_y \tag{4-9}$$

式中　w'_y——微团的横向脉动速度。

2）当脉动强度很大时，应用公式

$$\sqrt{\overline{Y}^2}=\sqrt{2w'_y l_{La}\tau_1}$$

代入式（4-8），得

$$u_T=\sqrt{2w'_y\frac{l_{La}}{\tau_1}}=\sqrt{2w'_y\frac{l_{La}}{L_{Eu}}u_H}$$

式中　l_{La}——拉格朗日标尺。

一般认为拉格朗日标尺和欧拉湍流标尺同一数量级的，故

$$u_T=\sqrt{2w'_y u_H} \tag{4-10}$$

3）当湍流强度和正常传播速度相差不大时（$\overline{w}_y\approx u_H$）可以应用式

$$\sqrt{\overline{Y}^2}=\sqrt{2w'_y l_{La}\tau_1}\left[1-\frac{T_\tau}{\tau_1}\left(1-e^{\frac{\tau_1}{T_\tau}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

式中　T_τ——特性时间，由下式确定

$$T_\tau=l_{La}/w'_y \quad 即 \quad \frac{T_\tau}{\tau_1}=\frac{l_{La}/w'_y}{l_{La}/u_H}\approx\frac{u_H}{w'_y}$$

代入可得

$$u_T=\frac{\sqrt{\overline{Y}^2}}{\tau_1}=\sqrt{2w'_y u_H}\left[1-\frac{u_H}{w'_y}\left(1-e^{\frac{w'_y}{u_H}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4-11}$$

但实际上，当火焰前沿向可燃物脉动（扩散）时，除了具有速度 $u_T=\frac{\sqrt{\overline{Y}^2}}{\tau}$外，还具有由火焰前沿不断以正常法线传播速度向可燃物燃烧的速度，因此总的湍流火焰传播速度应为这两部分之和，故式（4-9）、式（4-10）、式（4-11）可分别改写成

$$u_T=u_H+w'_y \tag{4-12}$$

$$u_T=u_H+\sqrt{2u_H w'_y} \tag{4-13}$$

$$u_T=u_H+\sqrt{2u_H w'_y}\left[1-\frac{u_H}{w'_y}\left(1-e^{\frac{w'_y}{u_H}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4-14}$$

可以发现，和艾库的理论公式（4-4）、式（4-5）、式（4-6）的结论刚好相反，

即随着脉动强度增加，u_T 与脉动速度的关系不是简单的正比关系。

4.3 湍流气流中火焰传播的容积燃烧模型

4.3.1 湍流扩散

湍流火焰表面燃烧理论的实质是：当燃烧表面扩大时，其燃烧反应速率比可燃气体和燃烧产物的混合速度快得多，即火焰折皱到那里，就燃烧到那里。这在湍流微团尺度不大，脉动速度较低时是较切合实际的，当微团脉动速度为 w'，则微团的存在时间为

$$t_T = l_T/\sqrt{\overline{w'^2}} \tag{4-15}$$

式中 l_T——脉动微团的尺寸，即相应的湍流标尺。

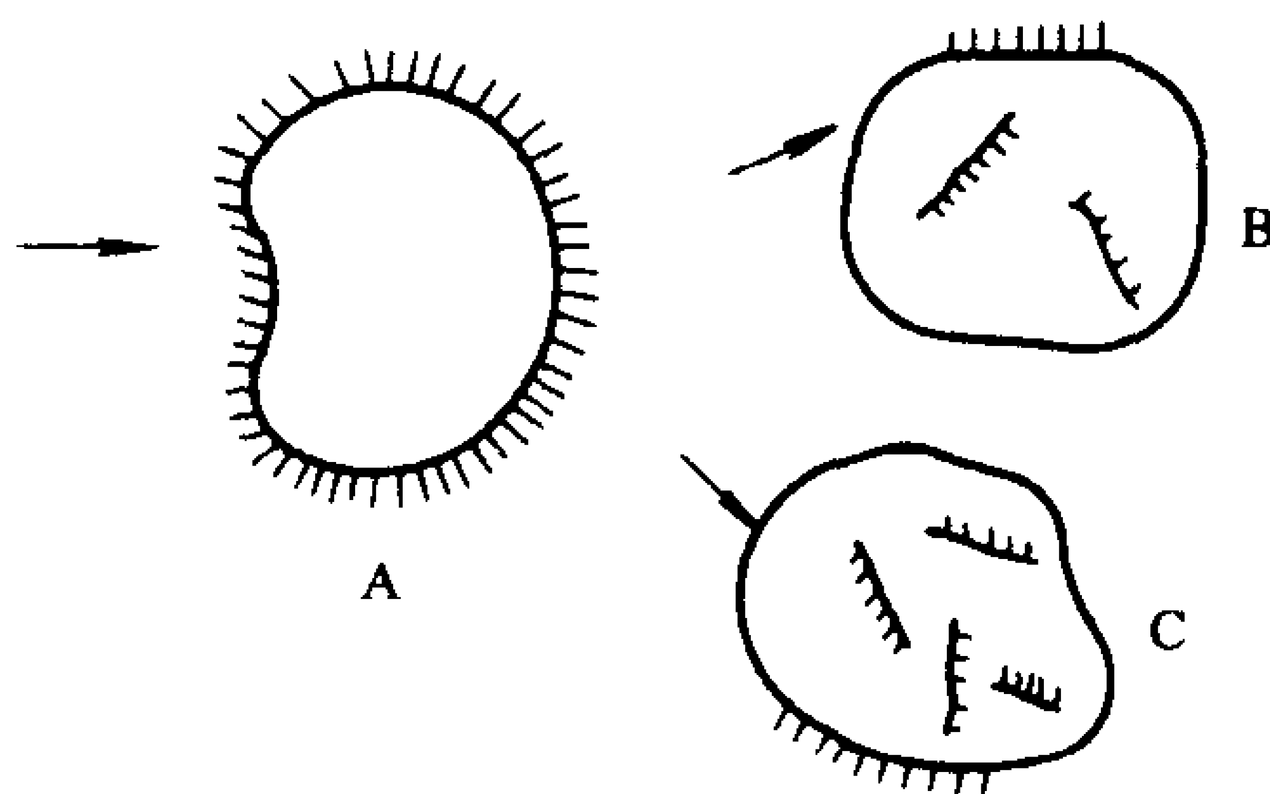


图 4-5 容积燃烧理论的模型

当 w' 较高时，t_T 足够小，以致在一个微团的燃烧时间内，该微团已经受了多次脉动被分裂成多个新的微团。如果认为微团分裂到那里，就烧到那里，则会得出式(4-6)，即 $u_T \propto w'$。显然，这大大高于试验所得数据。实际上 u_T 是小于 w' 的，因为火焰微团被 w' 分裂，即使快速混合并被烧完，但下一个紧接而来的微团，因脉动速度有大有小（有一定频谱），当 u_T 小于 w' 时，火焰前沿就接不上。再者，可燃物的燃烧，除了要混合均匀有一定温度，浓度条件外，还需要有一定的感应周期时间。因此可以设想，当 w' 足够大时，湍流微团着火后不久，即被湍流脉动或分裂或合并，使整个可燃物微团成分，温度产生变化，此时部分断裂的火焰前沿或高温烟气，合并到新形成的微团内部。如图 4-5 中微团 B、C，通过混合、升温和感应周期，如在容器内达到着火条件，即在微团容积出现燃烧反应，如达不到着火条件，则只形成了一个新的浓度、温度不同的湍流微团。由此可见，容积燃烧的观点认为 u_T 既与湍流脉动的特性有关，也与可燃物特性及着火燃烧条件有关，这样就使得问题复杂化，目前只能通过一些简单的模型进行数值计算。例如图 4-6 示出了没有燃烧时最简单的湍流扩散模型，假定只有一个微团的浓度 $c_0 = 1$，其余为 0，根据扩散的统计，其横断面浓度分布是服从高斯（Gauss）分布规律。

即
$$\frac{c}{c_m} = \exp\left(-\frac{y^2}{2Y^2}\right) \tag{4-16}$$

式中 c_m——该截面处的最大浓度；

Y——横向移动的距离，即

$$Y=\frac{X}{w}w'_y$$

式中　X——纵向移动的距离。

在出口处可能偏差较大，但至一定距离后，已经十分接近高斯分布规律。

4.3.2　湍流容积燃烧模型的计算

为了示意说明容积燃烧模型的计算原理，如图 4-7 所示。高温燃烧产物（其温度为 T_g）和可燃混合物（其温度为 T_0）中间由隔板隔开，设两者流出的平均速度 w 相等，平均脉动速度及脉动尺度相同，当出现燃烧时，假定湍流特性不受不等温和化学反应的影响。可燃物的浓度 $c=c_0$，燃烧产物中的可燃物浓度 $c=0$，微团宽度为 l，两个微团向前运动的交界距离为 $X=\frac{l}{w'_y}w$。故微团 B_0 和微团 C_0 各自的一半同时到达 $\left(y=0,\ X=\frac{l}{w'_y}w\right)$ 点，并混合成微团 B_1，在没有反应时，其可燃物浓度为 $c'=\frac{c_0}{2}$，温度 $T'=\frac{T_g+T_0}{2}$。在图 4-7 中 T'、c'和 T''、c''分别代表进入和离开微团的温度及浓度，任何一个微团的存在时间为

$$t_n=\frac{1}{w'_y}\tag{4-17}$$

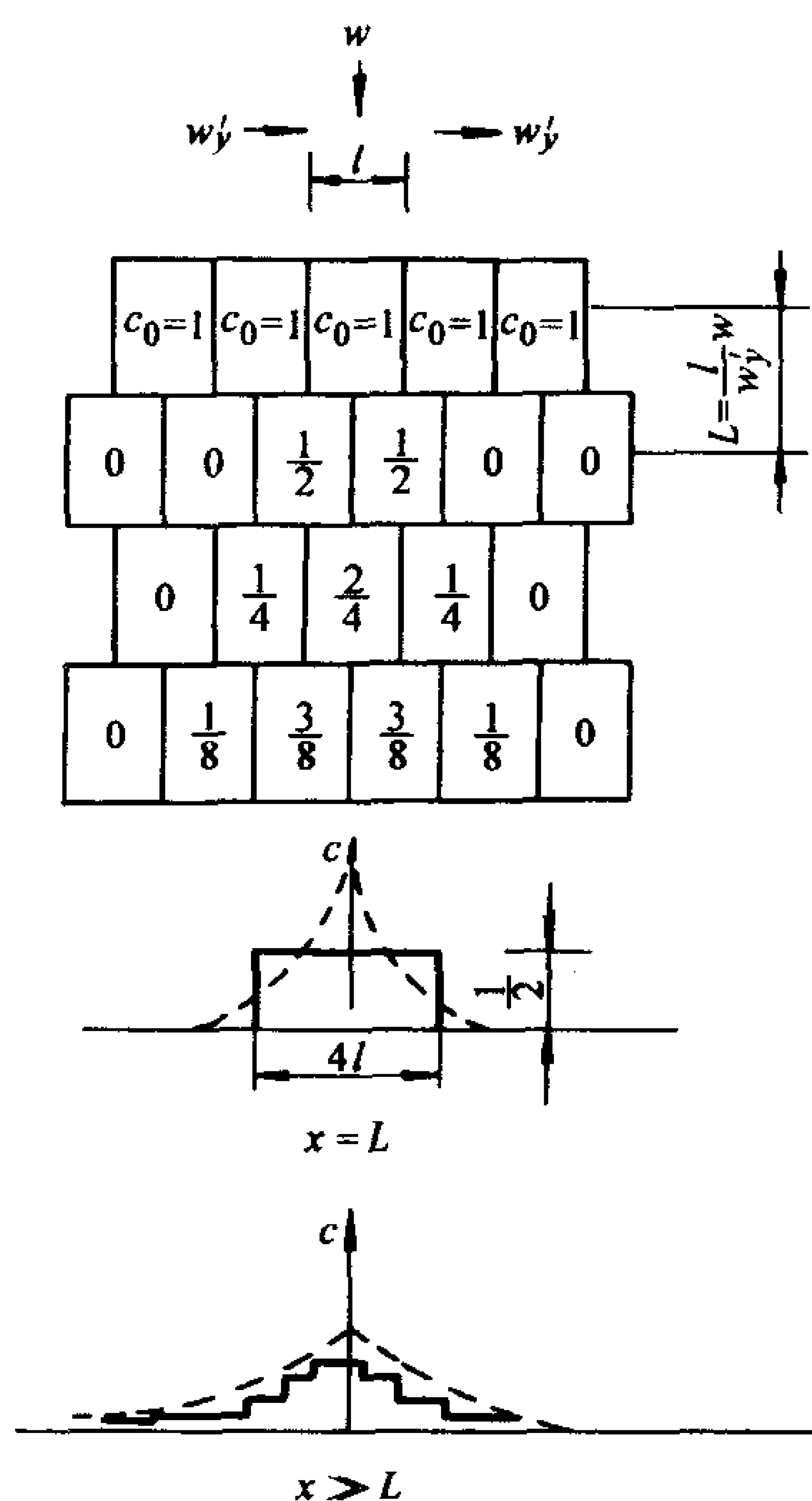


图 4-6　湍流扩散的简单模型

其中，w'_y为横向脉动速度。在这一时间内，微团要着火燃烧，首先要充分混合均匀，其混合时间为 t_{mix}，然后经过一定的感应周期 τ_y，最终达到相应的温度和浓度，即符合着火条件而燃烧。所剩的燃烧时间为

$$t_c=t_n-t_{mix}-\tau_y\tag{4-18}$$

通常可以认为

$$t_{mix}\ll t_n$$

设

$$t_{mix}+\tau_y=\tau'_y$$

很明显，当 $\tau'_y>t_n$ 时，微团温度逐渐升高，终于到达 $\tau'_y<t_n$ 而发生了着

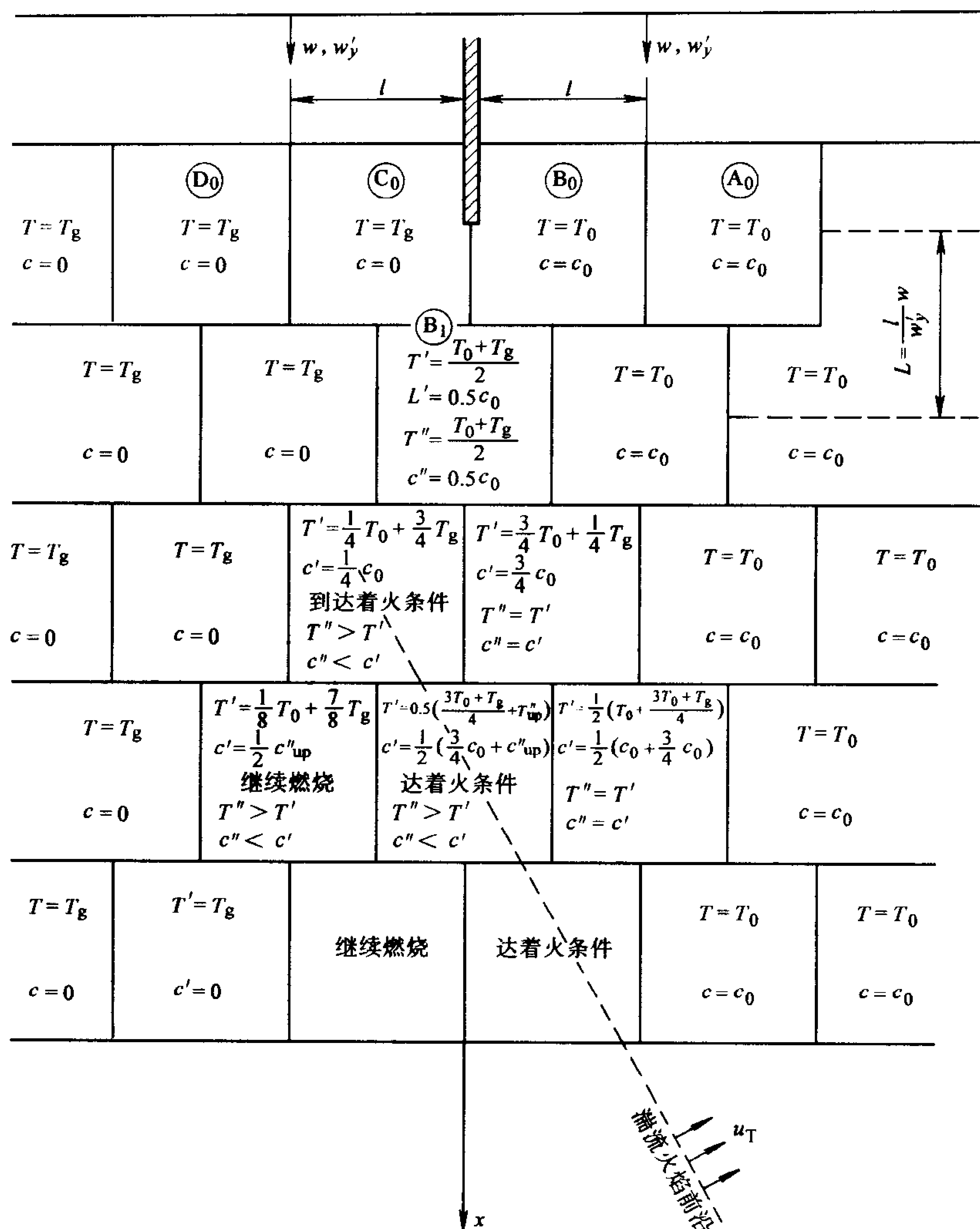


图 4-7　简单等分湍流扩散模型的燃烧计算原理

火，其温度和浓度的关系应为

$$Q_{net}\ (c' - c'')\ = c_p\ (T'' - T') \tag{4-19}$$

式中　Q_{net}——可燃物热值。

式 (4-19) 表明，如果知道进出微团的可燃物浓度的变化，即可确定离开微团的温度 T''。浓度变化可由可燃混合物反应速率方程算出，即

$$\overline{w} = \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc_f c_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中　c_f、c_0——分别为微团内氧浓度及可燃物浓度。

则燃烧时间为

$$t_c = \int_{c''}^{c'} \frac{\mathrm{d}c}{kc_f c_0 \exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)} \tag{4-20}$$

由数值法联解式（4-18）、式（4-19）、式（4-20），即可确定在该微团内可燃烧的时间 t_c，离开微团的温度及浓度 T''，c''。其计算原理如图 4-7 所示。由此可确定湍流火焰前沿的位置，火焰传播速度及火焰厚度。

实际上，湍流燃烧的情况和上述的最简化情况有较大出入。测量表明，脉动微团是由不同的频谱所组成，如图 4-8 所示。微团内部成分都是均匀的。可将各微团内脉动速度的分布统计规律分为 5 个部分（c、b、a、b、c），微团的尺寸为 l，平均的横向脉动速度均为 w'_y。为简单起见，取出 9 个微团列于图 4-9。

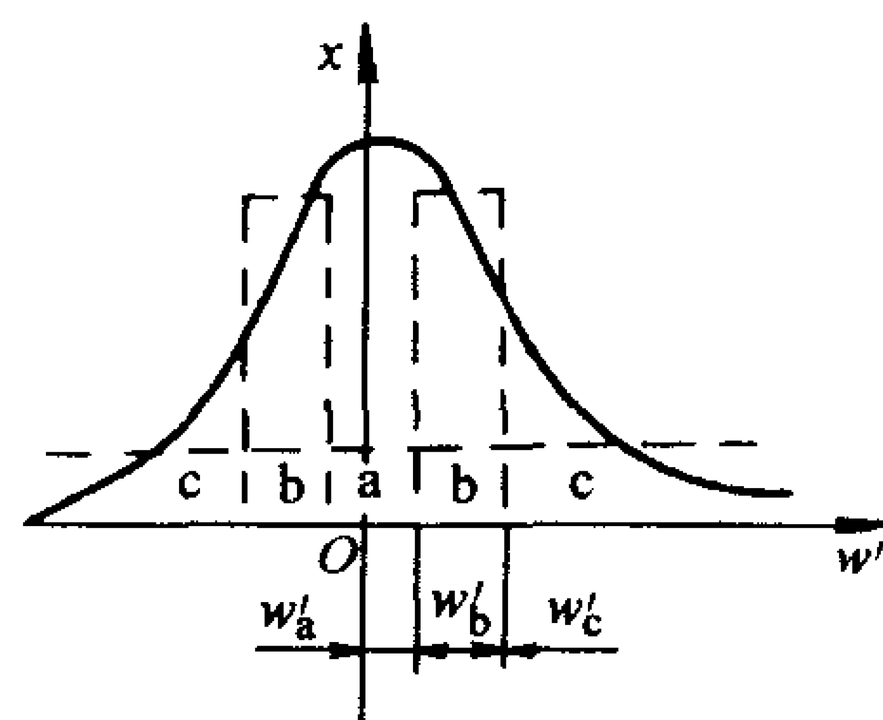


图 4-8　脉动谱各部分比例

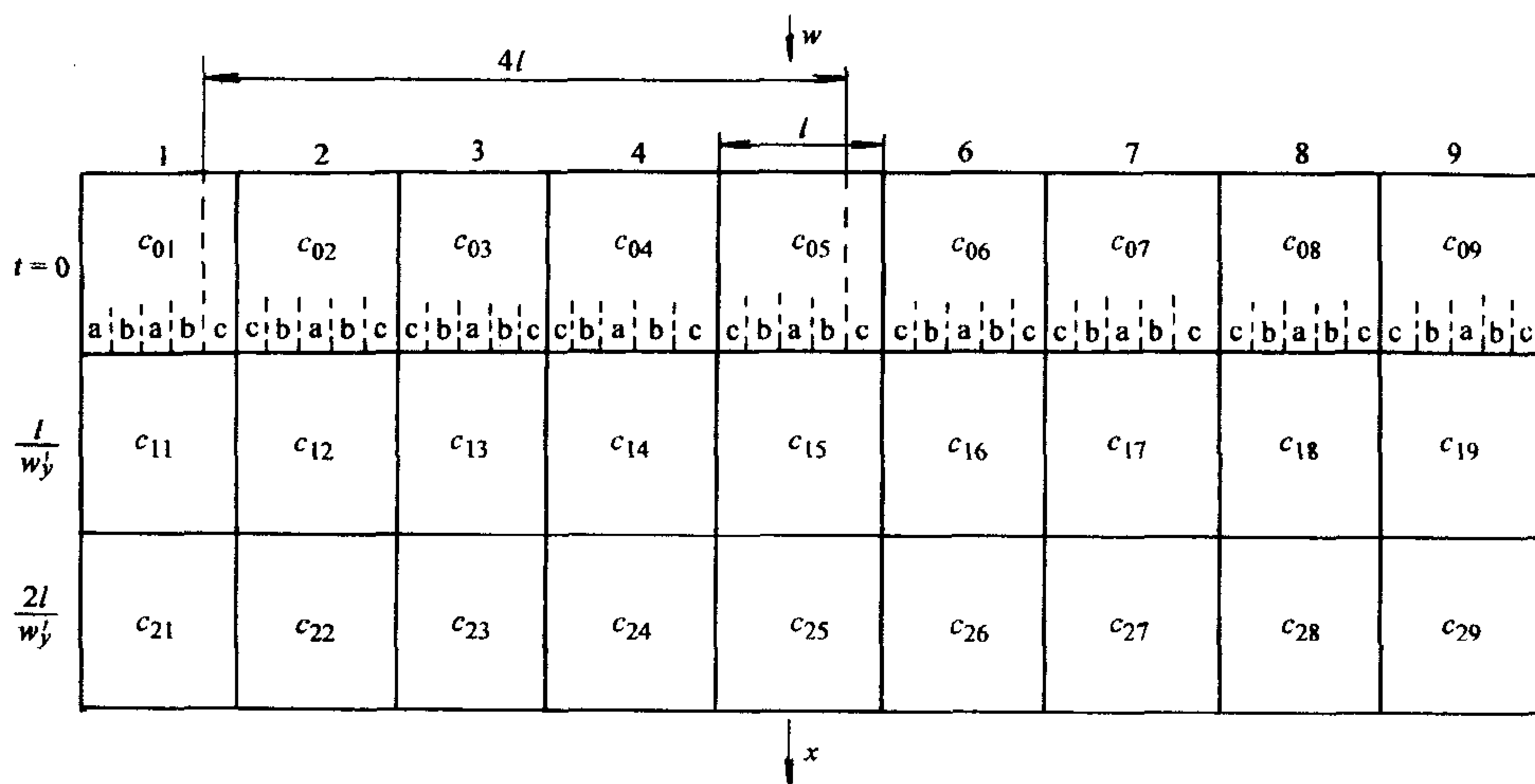


图 4-9　多分湍流扩散模型的扩散计算原理

设微团中 a 部分只具有气流平均速度 w，而其脉动速度 $w'=0$；b 部分则具有脉动速度 w'，而在$\frac{l}{w'}$时间内横向移动一格距离；c 部分具有的脉动速度为 b 部分的一倍，则在$\frac{l}{w'}$时间内横向移动两格。

各微团中的 a 部分，不论经过多长时间，仍在原来的气流平均速度方向上，和从别处迁移来的其他成分进行混合，一起形成新的微团。各微团的 b 部分，经过$\frac{l}{w'_y}$时间后就进入邻近的微团与之混合。各微团的 c 部分，在经过$\frac{2l}{w'_y}=2w'_y$

后（即 c 部分横移四格）才混合消失，并形成新的微团。

例如，以 c_{05}微团为例，c_{05}中的 b、c 部分，经过$\frac{l}{w}$时间后均已横向移离该微团，故在 c_{05}内只剩下 a 部分，还有从 4、6 微团内横向移来的 b 部分，故 c_{05}的浓度组成为

$$c_{05}=c_{04,b}+c_{05,a}+c_{06,b}$$

再经过时间$\frac{l}{w}$时间后，c_{15}中只剩下 $c_{15,b}$，还有从相邻微团横向脉动迁移来的 $c_{14,b}$，$c_{16,b}$，此外还有从 41 处（即 1、9 微团）横向移来的 c 部分 $c_{01,c}$和 $c_{09,c}$，因此 c_{25}处浓度为

$$c_{25}=c_{01,c}+c_{15,a}+c_{16,b}+c_{09,c}$$

根据同样原理可分别计算出各微团内的温度，如达到着火条件的则着火燃烧。根据上述容积理论模型进行数值计算，得出湍流火焰传播速度

$$u_T\propto w'^{\frac{2}{3}}u_H^{\frac{1}{2}} \tag{4-21}$$

和计算条件相近的实验表明，所测得的湍流火焰传播速度变化规律是比较接近的，这些物理模型还不够成熟，还有待进一步实验的验证和补充。上述计算假定湍流特性不受不等温和化学反应的影响看来和试验事实是不符的，因为不少实验资料证明，湍流火焰传播速度比气流脉动速度 w'往往要大好几倍，如果认为湍流火焰前沿的移动主要取决于气流向前的脉动速度，那么，u_T 比 w_y'大几倍就不容易解释了。因此（Ahgay），卡尔洛维茨（Karlovitz）及（Scarlock）等分别提出了设想：燃烧过程会使气流更加湍流化，这就是**火焰自湍化理论**。原来在湍流火焰前沿中，由于温度急剧升高，气流膨胀，可燃物浓度降低，这些都导致在火焰前沿内产生很大的速度。温度及浓度梯度。脉动速度是与其平均参数的梯度成比例的，因此在火焰前沿内，w_y'大为增加，使得 u_T 比火焰前沿的气流脉动速度大得多。但目前存在的几种计算火焰自湍化方案还处于发展阶段，要求得真正的湍流火焰传播速度主要还是借助于大量的实验。

4.3.3 决定湍流火焰传播速度的实验结果

湍流燃烧过程是十分复杂的，目前尚未有完善的理论，而实验决定湍流火焰传播速度也遇到很大的困难，因为燃料的物理化学特性及气流的湍流结构都对火焰传播速度有影响，就目前所积累的实验资料来看，湍流火焰传播速度 u_T（m/s）与气流脉动速度 w'有着如下的关系：

$$u_T=K\ (w')^m u_H^n \tag{4-22}$$

对均相可燃物在常压下燃烧可取

$$K=2.5\sim5.3,\ m=0.8,\ n=0.2$$

对雾化液体燃烧可取

$$K=3.3,\ m=1.0,\ n=0$$

对粉状固体燃料，可近似取为

$K=1.56$，$m=1.0$，$n=0$（当挥发物含量较少时）

及　$K=4.25$，$m=1.0$，$n=0$（当挥发物含量较多时）

由于决定 u_T 值的方法还有争论，因此上述数据只能提供参考。至于湍流火焰传播速度与其他湍流参数（如湍流标尺，关联系数，脉动频率等等）的关系，还有待进一步研究。

4.3.4　火焰自湍化理论初步

以上所述的实验方法所确定的湍流火焰传播速度 u_T，实际上，要进行精确的测量是困难的，何况关于 u_T 的定义本身也还与理论观点和方法相关联，但是用脉动速度 w' 来计算所得到的 u_T 值与实测的 u_T 相差很大，一般来说，实测的 u_T 要大得多。人们怀疑传统的湍流理论本身存在不可克服的缺陷，必须寻找新的理论来解释这一现象。

伦道在 1944 年提出了所谓的自湍化理论来解释这一现象。后来，卡尔洛维茨（Karlovitz）又发展了开口气流火焰自湍化理论，同时斯库洛克提出了闭口气流中火焰自湍化理论。所谓**自湍化理论**，就是认为除了流动本身存在的湍流脉动速度 w' 以外，火焰会产生新的扰动，形成附加的湍流，即由燃烧本身激发了“湍流”，并反过来影响了燃烧过程，以致最终影响火焰传播速度 u_T，使 u_T 提高。这样用自湍化的 w'_a 和湍流 w' 叠加后再来计算 u_T 值，就使理论计算的结果与实验更加符合。

自湍化理论进一步阐述“自湍”的**来源**：对于平面层流火焰，在流动不稳定（或湍流）的作用下会出现弯曲，而这种流动不稳定性是极其常见的，火焰面在不稳定下发生的弯曲，会随着时间进一步发展而发生“自放大”，最后导致火焰的锋面出现断裂，反过来影响流体流动而强化了湍流过程。

显然，以现代非线性理论很容易解释这一现象。湍流燃烧系统实际上是一个高度非线性的系统，在这样的非线性系统中，任何微小的扰动都会导致系统的改变，而这种外界的微小扰动是无法控制的，这种确定系统中产生的随机现象的研究，可能会成为今后湍流燃烧研究的重要方向。对于目前的研究对象来说，关心的是其宏观性质，这就有可能给出其宏观的描述，而不是以追求细节的正确来获得系统的统计性质。

当层流火焰在无扰动的条件下，火焰锋面是一个平面，流动只有法向速度

而无径向和切向速度，流线是直线，如图 4-10a 所示。当由于一微小扰动使火焰锋面发生弯曲，形成“褶皱”，如图 4-10b 所示。产生波浪褶皱后，在波峰处，气流速度下降，压力升高，向波谷方向压缩；而波谷处的流速为加速，压力下降；这种波浪褶皱由于上述特性将被放大，波峰更加突出，而波谷更加下陷（如图 4-10b 所示）；最后导致整个火焰面本身破裂，从而促使运动脉动加强。在脉动过程中，未燃可燃混合物的加热和着火过程不能用简单的传热来描述，而是通过强烈的直接脉动混合方式来实现。由于火焰锋面的这种脉动特性，其表面积也大大增加。

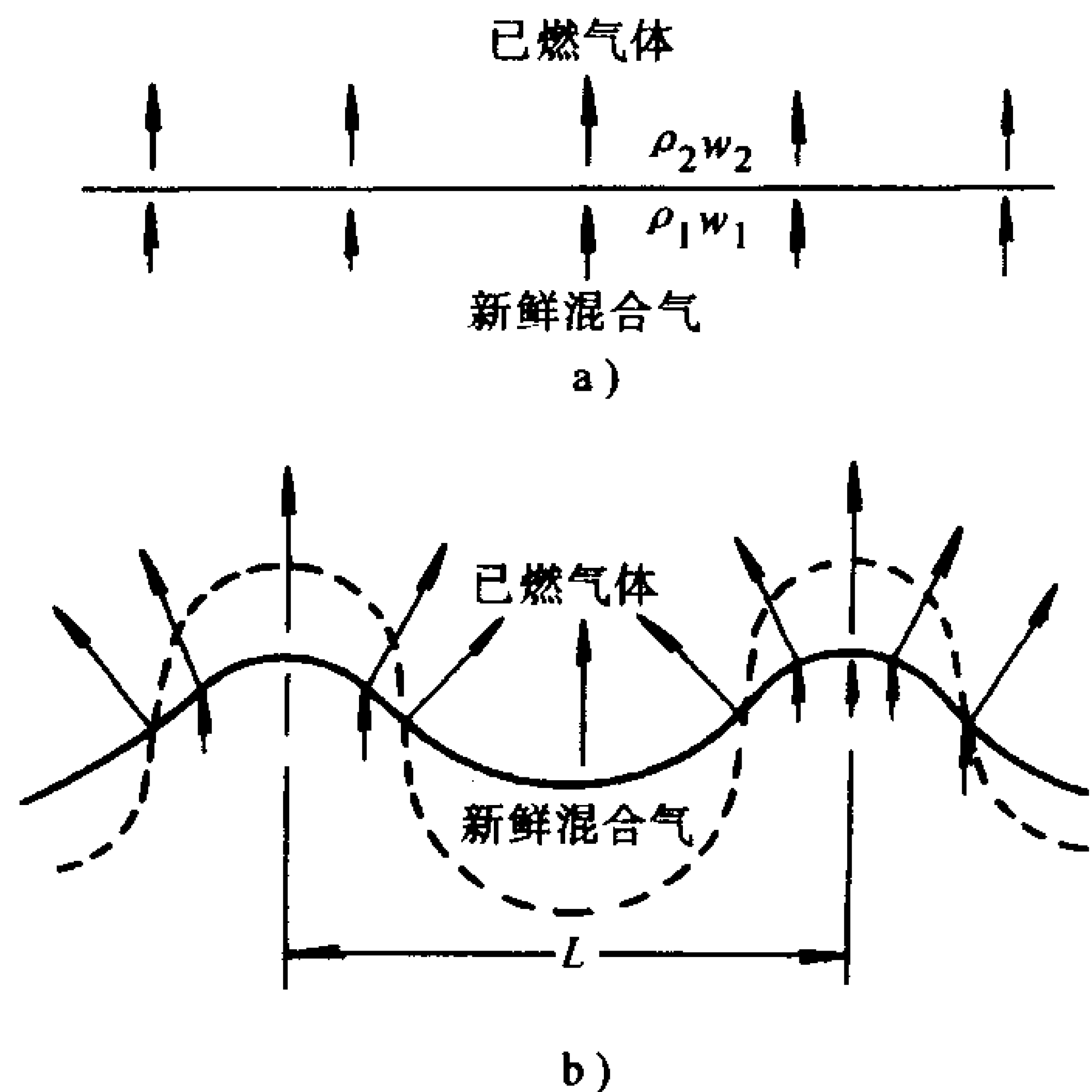


图 4-10 在平面焰锋表面上湍流发展的情况

综上分析，所谓自湍化即是火焰锋面在微小的干扰的作用下，不断波动，增加和分裂而最终破裂的过程。目前此理论尚不完善，但它却比较正确地解释了湍流燃烧问题中的一些现象。关于此理论的发展，有待于实验技术的进一步提高和证实，也将取决于非线性科学的突破和发展。

4.4 湍流燃烧的时均反应速率和混合分数

求出了湍流火焰传播速度，并没有解决湍流燃烧的全部问题，求解湍流燃烧现象，重要的是求解反应平均量的分布和平均热效应（热流），在接下去的几节中将介绍如何通过湍流燃烧模型来处理平均化学反应率。平均化学反应速率不仅受到湍流混合的影响，也受到分子输运和化学反应动力学的影响。至今，尚没有普适的湍流燃烧模型可供使用。因而这儿针对扩散燃烧和预混燃烧，介绍最常用的模型，还要介绍在 1976 年发展起来的概率分布函数的输运方程模型和 ESCIMO 湍流燃烧理论。在此之前，本节中将引入一些普遍采用的假设和概念。

4.4.1 时均反应速率

如前所述，对于简单的一步化学反应，反应速率可由阿累尼乌斯（Arrhenius）公式来表示，即

$$w = k_0 c_1 c_2 \exp\ (-E_a/RT) \tag{4-23}$$

此公式对于层流火焰是适用的。然而，当流动变为湍流后，温度、反应物浓度都将随时间和空间而脉动，此时，式（4-23）是描述了 w 的瞬时值。与解

决湍流问题一样，需要获得的是 $\overline{w}$ 的正确表达式。

为了找到 $\overline{w}$ 的表达式，可以对式（4-23）进行雷诺分解，即有

$$T=\overline{T}+T',\quad c_1=\overline{c}_1+c'_1,\quad c_2=\overline{c}_2+c'_2 \tag{4-24}$$

则对式（4-23）取平均有

$$\overline{w}=\overline{k_0c_1c_2\exp(-E_a/RT)}=\overline{k_0(\overline{c}_1+c'_1)(\overline{c}_2+c'_2)\exp(-E_a/R(\overline{T}+T'))} \tag{4-25}$$

指数项可表示为

$$\begin{aligned}A&=\exp[-E_a/R(\overline{T}+T')]=\exp(-E_a/R\overline{T})\times\\&\quad\exp[(E_a/RT)(T'/\overline{T})/(1+T'/\overline{T})]\end{aligned} \tag{4-26}$$

对上面引入级数展开，有

$$\overline{A}=\exp(-E_a/R\overline{T})[1+\sum_{n=2}^{\infty}(P_n\overline{T'^n}/\overline{T}^n)] \tag{4-27}$$

以及

$$A'=A-\overline{A}=\exp(-E_a/R\overline{T})[P_1+\sum_{n=2}^{\infty}(P_n/\overline{T}_n)(T'^n/\overline{T'^n})] \tag{4-28}$$

式中　P_n——（$E_a/R\overline{T}$）形式的 n 次多项式

$$P_n=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-k}(E_a/R\overline{T})^k(n-1)!}{(n-k)!(k-1)!^2k} \tag{4-29}$$

最后将上面几式代入式（4-25），则得到时间平均值结果

$$\overline{w}=k_0\,\overline{c_1c_2}\exp(-E_a/R\overline{T})\,X \tag{4-30}$$

式中　X——关联系数，可表示为

$$\begin{aligned}X&=1+\overline{c'_1c'_2}/\overline{c}_1\overline{c}_2+P_1\frac{\overline{T'^2}}{\overline{T}^2}+P_2(\overline{T'c'_1}/\overline{T}\overline{c}_1+\overline{T'c'_2}/\overline{T}\overline{c}_2\\&\quad+\overline{T'c'_1c'_2}/\overline{T'}\overline{c}_1\overline{c}_2)+\cdots\end{aligned} \tag{4-31}$$

这一修正项 X 不易确定，显然 $X\geqslant1$。当为层流时，$X=1$；当为湍流时，$X>1$。

X 是极复杂的，在式（4-31）中，三阶及以下的关联项就有八项之多，为了封闭方程式，对这些量必须进行模拟，包括：

1）$\overline{T'^2}$ 和 $\overline{T'^3}$ 的项；

2）$\overline{c'_1T'}$ 和 $\overline{c'_2T'}$ 的项；

3）$\overline{c'_1T'^2}$ 和 $\overline{c'_2T'^2}$ 的项；

4）$\overline{c'_1c'_2}$ 项；

5）$\overline{c'_1c'_2T'}$ 项。

显然，解决带燃烧的湍流系统的封闭求解问题要比一般的湍流问题要复杂和困难得多。实际上，由于这些关联项的值很难直接测量，对这些关联项用一般的模型方法进行模拟是不可能的，也是无法检验其正确性的。当然，对于二阶和三

阶关联项，采用一些近似的方法来求解还是有可能的。下面介绍这些内容。

对于不同类型的燃烧反应，湍流与燃烧的相互作用具有不同的特性，一般地为了研究其相互作用，通常定义两种时间尺度并比较这两种时间尺度来描述。一个是**反应时间尺度** t_r，它被定义为：所关心的反应物组分完全反应，达到平衡值时所需的时间。另一个是**湍流时间尺度** t_T，它被定义为：由于大涡旋湍流破碎成为小尺度涡旋的混合时间，即反应发生之前混合进行到接近分子水平所需要的时间。反应时间尺度是反应物完全反应成为产物所需要的时间。处理有化学反应（燃烧）的湍流燃烧系统通过**对比**这两个时间尺度间的关系来表征。

(1) **化学反应时间尺度≫湍流时间尺度** 此时，化学反应时间尺度 t_r 比湍流时间尺度 t_T 大得多，也就是说化学反应相对于局部湍流的变化是非常慢的。此时，当湍流脉动相对较小时，那么湍流脉动对反应速率的影响可以忽略。此时，时均反应速率为：

$$\overline{w}=k_0\overline{c}_1\overline{c}_2\exp\left(-E_a/R\,\overline{T}\right) \tag{4-32}$$

正如上面所讲，平均反应速率对温度脉动是高度敏感的。因此，即使反应速率很小，如果存在明显的温度脉动，那么时均反应率与式（4-32）所给出的结果仍是不同的。然而，在目前的情况下，t_r 比 t_T 大得多，因此，反应物混合很快，而反应进行得却较慢。因为脉动通常是由反应程度不同的各种各样的涡旋所产生的，而且火焰限制了脉动的产生，因此，可以认为化学性质脉动在此类火焰中是相对小的。

所以，仅在这种局限情况下，时均反应率可以用平均变量计算出来的反应速率来表示。这种方法在过去无法模拟关联项时常被使用，但这仅在有限的几种情况下是有效的。对于反应速率足够慢的某些非均相反应，就是属于这一种类型。

(2) **反应时间尺度≪湍流时间尺度** 可以说此型火焰状况对于燃烧情况是常见的，即称为**快速反应**。利比（Libby）和威廉姆斯（Williams）对于反应率比湍流时间尺度较小的湍流与化学反应的相互影响进行了深入的研究。分子一旦被混合在一起，化学反应发生非常快。此时，化学反应速率由微观混合过程所控制，而不是由化学反应动力过程起控制作用。从总体来说，化学反应是快的，是可以认为处于局部瞬态平衡。在这类火焰中，湍流混合过程是控制反应速率的过程。反应在反应物作混合的瞬间即达到平衡。对于这些情况，可以用**守恒量**或叫**混合分数**来判别某处的“混合程度”。这种守恒量是局部瞬态当量比的一种度量，并且在瞬态守恒量和瞬态化学性质之间（例如组分、温度和密度）存在着惟一的函数关系。

一般地，局部湍流脉动的统计是由守恒量的统计学表征的，最容易的是用混合分数的概率密度函数（PDF）加以关联。将化学性质对 PDF 积分，并适当

加入纯燃料或空气流的间歇就可以适当地计及湍流对化学反应的影响。这类火焰已获得较好的解决。而且对反应速率很大的可以用平衡化学的假定而使问题得到简化。对于不能用平衡化学假定时，只要反应速率足够快，这种方法依然得到了很好的使用。

(3) **反应时间尺度≈湍流时间尺度** 对于此种情形，被称为**有限速率反应**。化学动力学与湍流脉动两者必须被结合起来考虑。应该说这是在化学反应中常见的情形。不幸的是，这类化学反应是最复杂且是研究最缺乏的，对于这种类型的燃烧情况是需要进一步研究的。

比尔格（Bilger）实验观察发现，在非平衡层流的碳氢化合物的扩散火焰中，分子组分浓度仅仅是参加化学反应物质的质量比的函数，守恒量或混合分数是参加化学反应物质的质量比的度量。在远离化学平衡态的情况，费尼莫尔(Fenimore）实验研究了层流气态扩散火焰中热 NO 的形成，结论是：在此时，组分反应速率似乎仅仅是混合分数的函数，除了其对于层流火焰的意义之外，对于动力学限制的在化学与湍流场之间的相互关系也具有重大意义。将此结论推广到湍流火焰，则其局部瞬态化学组分和局部瞬态守恒量（如混合分数）之间也应具有类似的关系式，那么计算平均组分的统计方法就可以推广到非平衡燃烧态。但湍流燃烧的混合物分数和组分间的函数关系式不是严格得到证明的，虽然已经被大量地应用于实际火焰的计算，但这一假设证明的取得仍应是燃烧学家应该努力的方向。对此方法在本章中将不详细讨论。

4.4.2 简单化学反应系统

本章后面部分所涉及的燃烧模型，对于复杂的湍流过程的全部描述实际上是不可能的，即使是最简单的一元系统，其燃烧反应也十分复杂，要建立实用而有效的湍流燃烧模型，必须对实际复杂的燃烧流动过程进行简化，正如前面所述，无论多么复杂的燃烧系统，其平均的反应速率和最终产生的热效应及由此而产生的温度、成分、流场的分布的变化。为此斯泊尔丁提出了一个“**简单化学反应系统**”（Simple Chemical Reaction System）的模型，其要点是：

1）燃料和氧化剂之间的反应可以用单步不可逆化学反应来表征；燃料和氧化剂按固定的质量比化合成单一产物，即



$$1\text{kg（燃料）} + A\text{kg（氧化剂）} \rightarrow (1+A)\ \text{kg（产物）}$$

式中 A——完全燃烧 1kg 燃料在理论上所需的氧化剂的质量，简称为燃料和氧化剂的反应质量比。

显然，A 只与燃料和氧化剂的种类有关，而与它们的混合质量配比和状态无关。

2）化学反应系统中燃料（fuel）、氧化剂（oxider）和产物（products）的交

换系数 Γ_{fu}，Γ_{ox}，Γ_{pr}彼此相等，且等于焓的交换系数 Γ_h，但交换系数可以随空间位置变化，也可以不是常数。

3）化学反应系统中各组分的比热容都相等，且与温度无关。此假设可以不用，只是为了数学上简化而言，在物理上并不会产生问题。

虽然上面的假设与实际情况有一定距离，但却使问题得到简化而消除了复杂性。目前，这一假定被广泛地应用在气体湍流燃烧的计算之中。随着计算机的发展和对所涉及问题分析计算精度的要求的提高，人们可以去掉以上的这些假定。

4.4.3 守恒量和混合分数

一般地，满足能量、质量、动量和组分守恒的微分方程称为**守恒方程**。在数学上，满足无源守恒方程的因变量通常被称为**守恒量**。守恒量的概念在湍流燃烧研究中显得十分重要。

考察如图 4-11 所示的理想化的燃烧室。燃料（fu）和氧化剂（ox）分别以质量流率 f 和（$1-f$）流入，混合物（mix）以质量流率 1 流出。则在此过程中，任何一个无源、无汇的外延变量 ϕ 均满足关系式

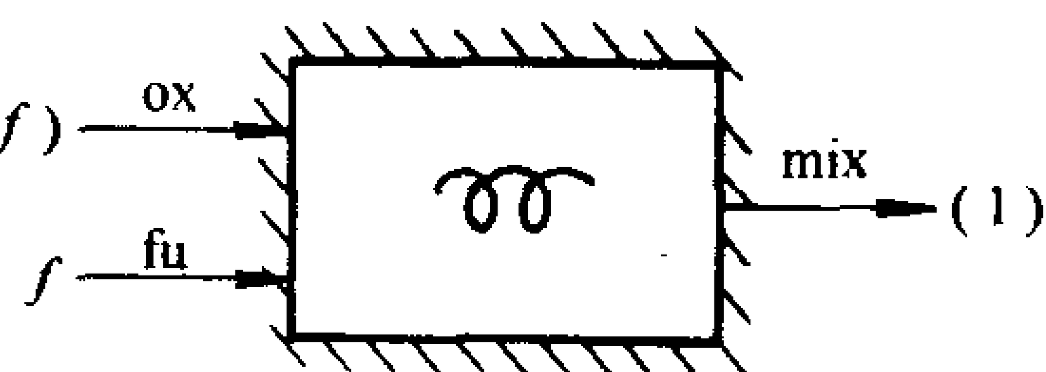


图 4-11 两股流混合过程示意图

$$f\phi_{fu} + (1-f)\phi_{ox} = \phi_{mix} \tag{4-33}$$

或者有

$$f = \frac{\phi_{mix} - \phi_{ox}}{\phi_{fu} - \phi_{ox}} \tag{4-34}$$

式中 ϕ——守恒量。

可以证明，在燃烧反应过程中不参与化学反应的物质的质量分数是守恒量（如空气中的氮气）；守恒量的线性组合

$$\sum_{i=1}^{n} a_i\phi_i + b \tag{4-35}$$

也是守恒量，这不难从守恒量的定义中获得结论，式中，a_i，b 均为常数。

在燃烧过程中，燃料、氧化剂和产物都参与了化学反应，因而它们的质量分数[○]不是守恒量。考察燃料和氧化剂的质量分数遵守的微分方程

$$\rho\frac{\mathrm{d}w_{fu}^*}{\mathrm{d}t} = \mathrm{div}\left(\Gamma_{fu}\mathrm{grad}\,w_{fu}^*\right) + S_{fu} \tag{4-36}$$

$$\rho\frac{\mathrm{d}w_{ox}^*}{\mathrm{d}t} = \mathrm{div}\left(\Gamma_{ox}\mathrm{grad}\,w_{ox}^*\right) + S_{ox} \tag{4-37}$$

○ 根据国家标准 GB 3100～3102—93，质量分数的符号应采用 w。但在本书中，反应速率用 w 来表示，为避免引起误解，质量分数采用 w^* 表示。

式中　w_{fu}^{*}——燃料的质量分数；

w_{ox}^{*}——氧化剂的质量分数；

S_{fu}、S_{ox}——源项，分别表示各方程统一用式（4-36）、式（4-37）表示时的剩余项，及反应引起的生成或消失项。

显然，这是两个有源方程。

定义组合变量 f，即

$$f \equiv w_{fu}^{*} - w_{ox}^{*}/A \tag{4-38}$$

根据方程（4-36）和方程（4-37），并结合简单化学反应系统的假设，则可以导出组合变量 f 遵守的方程

$$\rho \frac{df}{dt} = \mathrm{div}\ (\Gamma_f \mathrm{grad} f) \tag{4-39}$$

这是一个无源方程，组合变量 f 通常被称为**混合分数**，是一个守恒量。解无源方程比解有源方程要方便而简单。这样，为确定简单化学反应系统中各组分的浓度分布，只需求解一个有源方程式［式（4-36）或式（4-37）］和一个无源方程。对于前面论述的第（2）类反应，即 $t_r \ll t_T$ 的情形，燃料和氧化剂在空间任何一个点都不共存，求解过程可以进一步简化，只需求解一个关于组合变量 f 的方程就可得到各个组分的浓度分布。即有

如果 $f>0$，则

$$w_{fu}^{*} = f, \quad w_{ox}^{*} = 0, \quad w_{pr}^{*} = 1 - f$$

如果 $f<0$，则

$$w_{fu}^{*} = 0, \quad w_{ox}^{*} = -Af, \quad w_{pr}^{*} = 1 + Af$$

如果 $f=0$，则

$$w_{fu}^{*} = w_{ox}^{*} = 0, \quad w_{pr}^{*} = 1$$

组合变量 f 的定义式并不是惟一的，可以定义为

$$f \equiv w_{fu}^{*} + w_{pr}^{*}/\ (1 + A) \tag{4-40}$$

或者

$$f \equiv w_{ox}^{*}/A + w_{pr}^{*}/\ (1 + A) \tag{4-41}$$

在燃烧过程计算中许多人喜欢用归一化的守恒量。把组合变量（$w_{fu}^{*} - w_{ox}^{*}/A$）作为守恒量 ϕ 代入式（4-34），得到

$$f \equiv \frac{(w_{fu}^{*} - w_{ox}^{*}/A)_M - \ (w_{fu}^{*} - w_{ox}^{*}/A)_A}{(w_{fu}^{*} - w_{ox}^{*}/A)_F - \ (w_{fu}^{*} - w_{ox}^{*}/A)_A} \tag{4-42}$$

式中　f——混合分数；

下标 M——代表混合物（mixture）；

下标 F——代表“燃料”；

下标 A——代表“氧化剂”。

若 $w^*_{fu,A}=0$，$w^*_{ox,F}=0$，则

$$f=\frac{(w^*_{fu}-w^*_{ox}/A)_M+w^*_{ox,A}/A}{1+w^*_{ox,A}/A} \tag{4-43}$$

若化学反应在燃烧室内全部结束，则出口混合物中燃料和氧化剂不能同时存在，则有

若 $f<f_A$，则

$$w^*_{fu,M}=0,\qquad f=\frac{-w^*_{ox,M}/A+w^*_{ox,A}/A}{1+w^*_{ox,A}/A} \tag{4-44}$$

若 $f>f_A$ 则

$$w^*_{ox,M}=0,\quad f=\frac{w^*_{fu,M}+w^*_{ox,A}/A}{1+w^*_{ox,A}/A} \tag{4-45}$$

若 $f=f_A$ 则

$$w^*_{ox,M}=w^*_{fu,M}=0,\qquad f=\frac{w^*_{ox,A}/A}{1+w^*_{ox,A}/A} \tag{4-46}$$

式（4-46）可视为 f_A 的定义式，下标 A 表示反应质量比。

关于混合分数 f，有以下几个特点：

1）混合分数 f 是守恒量；

2）f 的取值范围是 0～1，即 $0\leqslant f\leqslant 1$，空间任一点的 f 值与两股流体在该点的混合比例相关，若在某点未发生混合，则 $f=0$ 或 $f=1$；

3）f 不同于燃料和氧化剂的混合质量配比，f 除了与燃料和氧化剂的局部浓度有关之外，还与进口条件有关；

4）f_A 不同于反应质量比 A，它不仅与燃料和氧化剂的种类有关，而且还受初始浓度的影响。

4.4.4 守恒量之间的线性关系

如上所述，任意一个化学反应系统，可以定义出各种不同形式的守恒量。下面推导出在一定条件下，守恒量之间的简单定量关系。

假定定义两个守恒量 ϕ_1 和 ϕ_2，它们都应满足无源方程

$$\rho\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}=\mathrm{div}\ (\Gamma_\phi\mathbf{grad}\phi) \tag{4-47}$$

如果有：①ϕ_1 和 ϕ_2 的边界条件相同，如已知它们某些边界值，尤其是边界上它们的梯度为零；②ϕ_1 和 ϕ_2 的交换系数相等，则可以定义出一个新的守恒量 ϕ_3，ϕ_3 必然也满足方程式（4-47）。

$$\phi_3=\frac{\phi_1-\phi_{1,A}}{\phi_{1,F}-\phi_{1,A}}-\frac{\phi_2-\phi_{2,A}}{\phi_{2,F}-\phi_{2,A}} \tag{4-48}$$

并有边界条件

$$\phi_{3,A}=0,\ \phi_{3,F}=0$$

在其他边界上

$$\frac{\partial\phi_3}{\partial n}=0$$

式中　n——表示边界的外法线；

下标 A、F——分别表示氧化剂和燃料的给定边界。

从 ϕ_3 的定义可以看出，对于定常问题或者 ϕ_3 初值为零的非定常系统，ϕ_3 在体系内部必然处处为零。这样，从式 (4-48) 式可得

$$\frac{\phi_1-\phi_{1,A}}{\phi_{1,F}-\phi_{1,A}}=\frac{\phi_2-\phi_{2,A}}{\phi_{2,F}-\phi_{2,A}} \tag{4-49}$$

式 (4-49) 即是守恒量 ϕ_1 和 ϕ_2 之间的线性关系。这个关系表明了这样一个事实，即通过解微分方程得到了一个守恒量（如 ϕ_2）之后，便可以运用线性关系和另一个守恒量（如 ϕ_1）的边界值，求出它在体系内部的分布。例如，在一个燃烧系统中，如果知道了混合分数 f 的分布。在一定条件下不必再解微分方程就可以通过线性关系确定其他守恒量：元素质量分数 w_a^*，氮气质量分数 w_{N2}^* 和滞止焓 $\tilde{h}$ 的分布。如果采用快速反应的假定（即前面论述的第 (2) 类反应），即在体系中的任何一点燃料和氧化剂不共存，这样，燃料、氧化剂和产物的质量分数都可表示为 f 的线性函数，图 4-12 所示即是系统中温度、各组分浓度与混合分数 f 的关系，请注意，示于图中的量并不一定都是守恒量，如值 w_{fu}^*，w_{Ox}^*和 w_{pr}^*都不是守恒量。

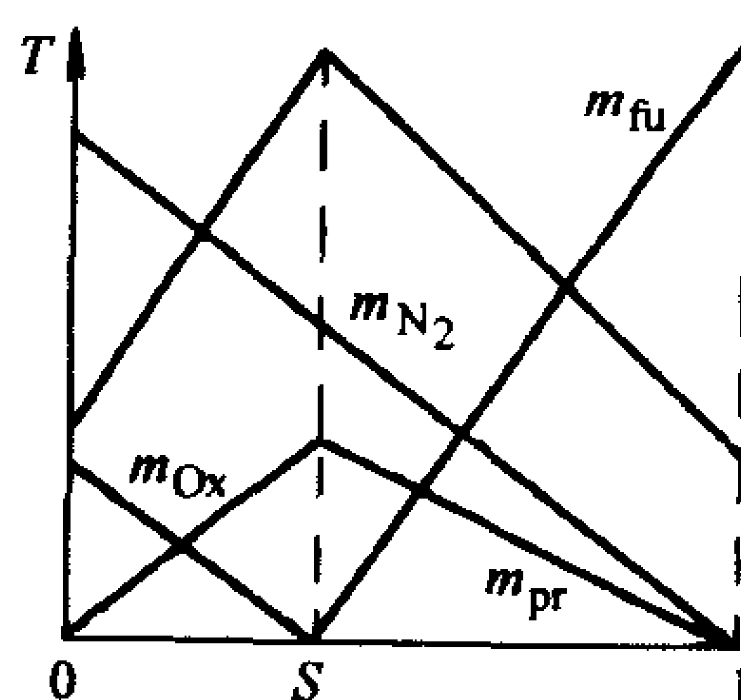


图 4-12　线性关系示意图

4.5　湍流扩散火焰的 k-ε-g 模型

上一章中已经对层流扩散火焰进行分析，其特点是化学反应速率大大超过燃料和氧化剂之间混合的速率。

实验表明，在分析湍流火焰时，仅考虑湍流的输运特性是不够的，必须考虑湍流的脉动特性对火焰的影响。在实验中，还发现，燃料和氧化剂在局部可以共存，这一点与快速反应模型相矛盾。而湍流脉动的特征很好地解决了这一矛盾：即快速反应假设是指燃料和氧化物的瞬时值而言，而实验测量得到的是一定时间内的平均值。也就是说它们的瞬时值不共存而平均值共存的现象是湍流燃烧的特点，正是湍流脉动导致某一局部上燃料和氧化剂出现在不同瞬间。

因此，考虑这种脉动特性是正确分析湍流火焰的基础，在建立湍流燃烧模型中，必须能够把混合过程的控制作用和湍流脉动的影响有机地统一起来。在介绍具体的模型之前，先介绍一下概率分布函数的概念。

所谓**概率分布函数**（又称概率密度函数），就是一个用于描述湍流燃烧系统中的因变量与函数。在湍流场中，所有的量都可以看成是一种随机量，是无规则的脉动量。对随机量，要给出它在空间任一点的瞬时值是困难的，也是不必要的（就目前而言，只能这样）。当然随着对湍流本质的认识，人们正在逐步认识这种随机过程中的某些确定性信息，可能会获得真实的描述），关心的是某个量其平均值为多少？取得某个值的可能性有多大？即给出它取某个值的概率。

无量纲混合分数的概率分布函数被定义为：

$P(f)\mathrm{d}f=f(t)$ 处于 $(f, f+\mathrm{d}f)$ 范围内的那段时间间隔 t 的时间分数，即为概率。

式中 $P(f)$ ——瞬态混合分数 f 的概率分布密度 PDF，$P(f)$ 有两个重要性质

$$\int_0^1 P(f)\mathrm{d}f = 1 \quad (4\text{-}50)$$

$$\overline{f} = \int_0^1 fP(f)\mathrm{d}f \quad (4\text{-}51)$$

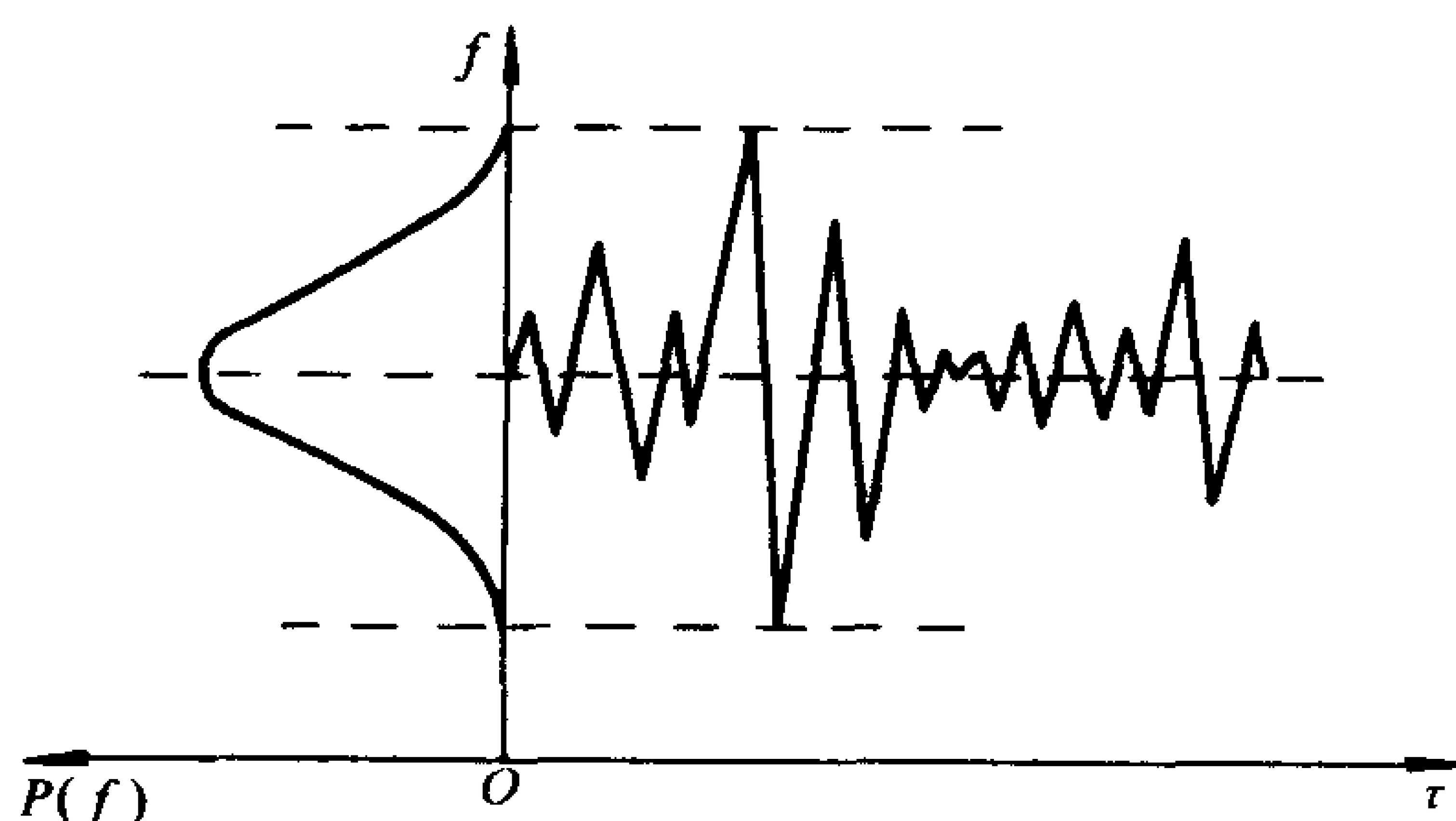


图 4-13 概率分布函数

$P(f)$ 是空间任何一点由于 f 随时间脉动而形成的混合物分数的统计分布。$P(f)$ 分布的一阶矩就是时间平均的混合分数 $\overline{f}$；对平均量的二阶矩（方差或混合分数 f 的平均平方脉动）通常被定义为

$$g = \int_0^1 (f-\overline{f})^2 P(f)\mathrm{d}f \quad (4\text{-}52)$$

典型的 $P(f)$ 可以由图 4-13 所示，图中还示出了 f 随时间的函数。

斯波尔丁提出并发展了所谓的 k-ε-g 模型。其要点是：

1）用 k-ε 模型模拟湍流输运；

2）采用简单化学反应系统和快速反应的假定；

3）建立以 g 为因变量的控制方程；

4）假设 f 的概率分布函数的形式，根据求解微分方程得到的 $\overline{f}$ 和 g，确定 f 的概率分布函数 $P(f)$。如果可能，把 f 写成 $\overline{f}$，g 和 $P(f)$ 的显函数形式；

5）根据快速反应假设，根据 f 求出燃料和氧化物的质量分数的瞬时值，再用概率分布函数 $P(f)$ 得到燃料和氧化物质量分数的平均值，从而不需要对平均质量分数控制方程进行直接的模化和求解。

6）求解滞止焓 $\tilde{h}$。若 $\tilde{h}$ 为守恒量，则可利用 $\tilde{h}$ 和 $\bar{f}$ 之间的线性关系获得。

该模型的关键是如何求解 $P(f)$，目前的方法有三种。一，从对湍流脉动的认识出发人为地指定一种 $P(f)$，这是本节要介绍的内容；二，建立模型并求解以 $P(f)$ 为因变量的微分方程，这将在 4.6 节中介绍；三，根据 ESCIMO 理论计算出 $P(f)$，在 4.7 节中将会涉及。

最简单的分布规律，称之为**城墙式**（Battlement）**分布规律**，即 f 可能取的值只有两个，即 f^+ 或 f^-，若 f 等于 f^- 的时间分数为 α，那么 f 等于 f^+ 的时间分数就必然是 $(1-\alpha)$，其对应的 $P(f)$ 是双 δ 函数。

通过求解微分方程或其他方式，能得出 $\bar{f}$ 和 g 值，因此，关键是找到 f^-、f^+ 和 α，从而确定 $P(f)$。

根据概率分布函数的定义，变量 $\phi(f)$ 的平均值定义为

$$\bar{\phi} = \int_0^1 \phi(f) P(f) \mathrm{d}f \tag{4-53}$$

这样，f^-，f^+ 和 α 同 $\bar{f}$ 和 g 可以关联起来，得；

$$\bar{f} = \int_0^1 f P(f) \mathrm{d}f = \alpha f^- + (1-\alpha) f^+ \tag{4-54}$$

$$g = \int_0^1 (f-\bar{f})^2 P(f) \mathrm{d}f = \alpha (f^- - \bar{f})^2 + (1+\alpha)(f^+ - \bar{f})^2 \tag{4-55}$$

确定$P(f)$，也就是确定 α，f^- 和 f^+。因此，除式（4-54）和式（4-55）之外，还需要一个条件，只要 α，f^- 和 f^+ 三个值中已知一个就可以算出其余两个，一个最简单也是最自然的选择是 $\alpha=0.5$，即 f 取 f_1 和 f^+ 两个值的机会均等。则有

$$f^- = \bar{f} - \sqrt{\overline{f'^2}} = \bar{f} - g^{\frac{1}{2}} \tag{4-56}$$

$$f^+ = \bar{f} + \sqrt{\overline{f'^2}} = \bar{f} + g^{\frac{1}{2}} \tag{4-57}$$

上面计算出后应检查 f^- 和 f^+ 在物理上是否合理，即应满足

$$f^- \geqslant 0 \tag{4-58}$$

$$f^+ \leqslant 1$$

若式（4-58）满足，则认为求出的 f^-，f^+ 和 α 合理，若不满足，则必须对 f^-，f^+ 和 α 的值进行修正，即，

若 $f^- < 0$，则取 $f^- = 0$。从式（4-54）和式（4-55）求得

$$\alpha = (1 + \bar{f}^2/g)^{-1} \tag{4-59}$$

$$f^+ = \bar{f} + g/\bar{f} \tag{4-60}$$

若 $f^+ > 1$，则取 $f^+ = 1$。从式（4-54）和式（4-55）求得

$$\alpha = [1 + g/(1-\bar{f})^2]^{-1} \tag{4-61}$$

$$f^- = \bar{f} - g/(1-\bar{f}) \tag{4-62}$$

式（4-56）～式（4-62）即是求出的合理的 f^-、f^+ 和 α，从而确定了概率分布函数 P（f）。

在确定了 P（f）后，再根据简单化学反应系统和快速反应的假设，或利用守恒量之间的线性关系，可以方便地求出 ϕ（f^-）和 ϕ（f^+），各组分的质量分数和混合物的总焓均可用变量 ϕ 来表示。进一步可以从方程（4-53）求得这些量的平均值和脉动均方值：

$$\overline{\phi}=\alpha\phi(f^-)+(1-\alpha)\phi(f^+) \tag{4-63}$$

$$\overline{\phi'^2}=\alpha[\phi(f^-)-\overline{\phi}]^2+(1-\alpha)[\phi(f^+)-\overline{\phi})]^2 \tag{4-64}$$

显然，上面所述的双 δ 函数型式的概率分布并不是惟一的，常见的分布还可以取礼帽形分布、截数高斯分布、复合 δ 函数分布、β 函数分布等。

值得注意的是 β 函数形式的概率分布函数

$$P(f)=\frac{f^{a-1}(1-f)^{b-1}}{\int_0^1 f^{a-1}(1-f)^{b-1}\mathrm{d}f},0\leqslant f\leqslant 1 \tag{4-65}$$

它的优点是既去掉了人为的截断过程，又使 P（f）中包含的常数 a 和 b 可以直接用 $\overline{f}$ 和 g 表示出，而计算中不用迭代。

至此，根据所假定的 PDF 形式及已知的时均混合分数 $\overline{f}$、方差 g，混合过程就可以进行描述，而任意 ϕ（f）的平均值和脉动均方值也就可以利用式（4-53）求得，即

$$\overline{\phi'^2}=\int_0^1[\phi(f)-\overline{\phi}]^2P(f)\mathrm{d}f=\int_0^1[\phi(f)]^2P(f)\mathrm{d}f-\overline{\phi}^2 \tag{4-66}$$

上面的分析，是假定 $\overline{f}$ 和 g 已知求得的条件下获得的，f 方程即式（4-39）为一个无源方程，是易于求解的。考虑一下 g 方程，显然 g 不是一个守恒量，通过推导 g 满足的微分方程可以推导出为

$$\rho\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t}=\mathrm{div}(\Gamma_g\mathbf{grad}g)+S_g \tag{4-67}$$

式中

$$S_g=C_{g1}\mu_e(\mathbf{grad}\overline{f})^2-\frac{C_{g2}\rho\epsilon g}{k} \tag{4-68}$$

式中　S_g——源项，式中右边第 1 项为 g 的生成项，第 2 项为 g 的耗散项；

C_{g1}、C_{g2}——常数，其中 $C_{g1}=2.8$。

求解方程（4-67）是复杂的，为了问题的简化，可以假设 g 方程中的源项处于局部平衡状态，即其产生和耗散速率相等，即有 $S_g=0$，则此时 g 可由代数运算从 $\overline{f}$ 求出

$$g\approx\frac{C_{g1}k\mu_e}{C_{g2}\rho\epsilon}(\mathrm{grad}\overline{f})^2 \tag{4-69}$$

或进一步简化 k-ϵ 模型为普朗特的混合长度模型，则

$$g \approx \frac{C_{g1}C_{\mu}}{C_{g2}\rho C_D}\ (l_m \mathbf{grad}\bar{f})^2 \tag{4-70}$$

从这两个式中，就马上可以看出湍流脉动在湍流火焰计算的重要作用。

另一个值得讨论的现象是所谓的**间歇作用**。在湍流射流扩散火焰的边界附近，计算发现 g 值变得比 $(\bar{f})^2$ 大得多，这意味着混合分数 f 仅在相当短的时间比例内取有限值，而在相当长的时间比例内取零值，即脉动是不对称的，如图 4-14 所示 $f(t)$ 为"锯齿形"分布，$P(f)$ 为礼帽形分布的情况下的带有间歇现象的情形，其中，图 4-14a 为无间隙情形，图 4-14b 为燃料有间歇情形，而图 4-14c 为燃料和氧化剂（空气）均有间歇的情形。那么这些间歇现象是怎么产生的呢？目前常用的解释是用湍流的间歇性来解释，在扩散火焰边界附近，由于湍流的作用，使得火焰是脉动的，而且湍流的不连续，使得此处的射流不断卷吸周围环境的气体，而这些气体的 f 值为零，处于非湍流状态。因此对于边界附近一个点，可以在某瞬间处于湍流状态，而另一瞬间则不处于湍流状态。造成 f 为零的因素有两个，一个是处于湍流态时因脉动而成；另一个则是由于处在 f 值为零的非湍流状态。把处于非湍流状态的比例定义为湍流的间歇性，下面根据 f 的模型来估计一下这种间歇性。

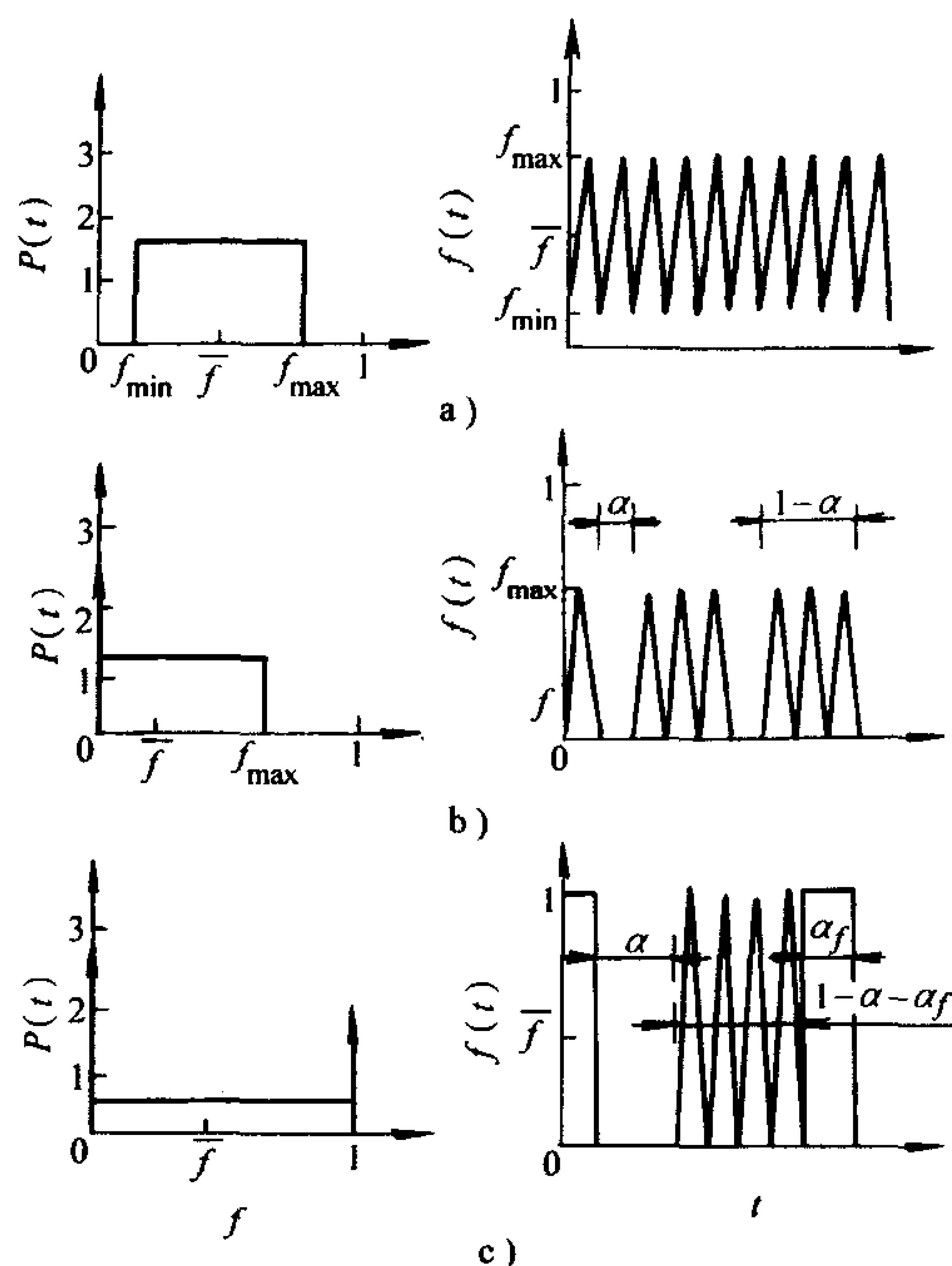


图 4-14　关于"锯齿"形 $f(t)$ 的概率密度函数 $P(f)$

a）没有间歇现象的情况　b）仅燃料有间歇的情况　c）燃料、空气均有间歇现象的情况

在 $P(f)$ 的城墙式分布模型结果中，$f=f^-$ 的时间分数为 α，而 $f=f^+$ 的时间分数是 $(1-\alpha)$，在扩散火焰的边界处有

$$g > \bar{f}^2，则 \begin{cases} f^- = 0 \\ \alpha > \dfrac{1}{2} \end{cases}$$

f 的零值由湍流脉动和间歇两部分组成。假设湍流脉动是对称的，即 $f=f_1$ 和 $f=f^+$ 的时间比例相同，均为 $(1-\alpha)$，则剩下的就是湍流间歇所占的比例，即为

$$1-2\ (1-\alpha)\ =2\alpha-1 \tag{4-71}$$

用 g 和 $\overline{f}$ 来表示则为

$$2\alpha-1=\ (g-\overline{f}^2)\ /\ (g+\overline{f})^2 \tag{4-72}$$

显然，当 $\overline{f}\to 0$ 时，$(2\alpha-1)\to 1$，这和人们预料是一致的。

已有许多研究者运用上述湍流燃烧模型对湍流扩散燃烧射流进行了数值模拟，如斯波尔丁、哈里尔以及里希特（Richter）等人。文献曾运用 k-ε-g 模型对自由湍流扩散火焰（丙烷-空气）进行了计算。在 x-ψ 坐标系中控制方程的统一形式为

$$\frac{\partial\phi}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial\Psi}\left(r^2\rho v_x\Gamma_\phi\frac{\partial\phi}{\partial\Psi}\right)+\frac{1}{\rho_\mu}S_\phi \tag{4-73}$$

式中 Ψ——流函数。

实际求解的微分方程和源项的具体表达式见表 4-1 所示。

表 4-1 实际求解的微分方程

方程式	ϕ	Γ_ϕ	S_ϕ
x 方向动量方程	v_x	μ_{eff}	$g(\rho_\infty-\rho)$
滞止焓方程	$\tilde{h}$	μ_{eff}/σ_h	$\frac{\partial}{\partial y}[(\mu_{eff}-\Gamma_h)]r\frac{\partial\left(\frac{1}{2}v_x^2\right)}{\partial y}$
湍流动能方程	k	μ_{eff}/σ_k	$\mu_{eff}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^2-\rho\varepsilon$
湍流耗散率方程	ε	$\mu_{eff}/\sigma_\varepsilon$	$\frac{\varepsilon}{k}\left[C_1\mu_{eff}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^2-C_2\rho\varepsilon\right]$
混合物分数方程	$\overline{f}$	μ_{eff}/σ_f	0
浓度脉动方程	g	μ_{eff}/σ_g	$C_{g1}\mu_{eff}\left(\frac{\partial\overline{f}}{\partial y}\right)^2-C_{g2}\rho\varepsilon g/k$

求解方程的边界条件为，在湍流扩散自由燃烧射流的外边界上流动属自由流边界，其边界条件为

$$v_x=0,\qquad T=300\text{K},\qquad f=0.232$$

$$v_x\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}x}=-\varepsilon,\qquad v_x\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}x}=-C_2\varepsilon^2/k,\qquad v_x\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}=-C_{g2}\varepsilon\rho/k$$

后面的三个条件可从上述微分方程中，运用在自由流边界上因变量跨越边界的梯度值为零的条件直接导出。在射流轴心线上，所有因变量在 y 方向的梯度值为零。燃烧射流的出口条件假定为

$$v_0=v_m\ (1-y/R)^{1/7}\quad,\qquad T_0=300\text{K}\quad,\ \overline{f}_0=-S$$

$$k_0=\ (0.01u)^2\quad,\qquad \varepsilon=0.164k^{3/2}/l\quad,\qquad g=0.01|f|$$

l 可由尼库拉泽（Nikuradse）管流湍流尺度公式计算。

图 4-15 给出了丙烷-空气湍流扩散燃烧自由射流某截面上的速度、温度以

及燃料和氧气含量的时均值分布的计算结果。从图中可见燃料和氧气含量的时均值在相当大的区域中仍然不同时为零。同时在湍流燃烧情况下，各个参数分布变化的梯度都比较平滑，这充分反映了湍流输运强烈的结果。

图 4-16 示出了丙烷-空气湍流扩散燃烧自由射流的火焰形状。一般认为在扩散火焰中，反应区位于 $f=f_{stoich}^{⊖}$。而在考虑浓度脉动的情况下，认为反应区处于两条轴线：$f^{+}=f_{stoich}$和 $f^{-}=f_{stoich}$之间。从图 4-16 中可见，湍流扩散燃烧射流反应区的厚度远远大于层流扩散火焰，并且火焰长度也增大。

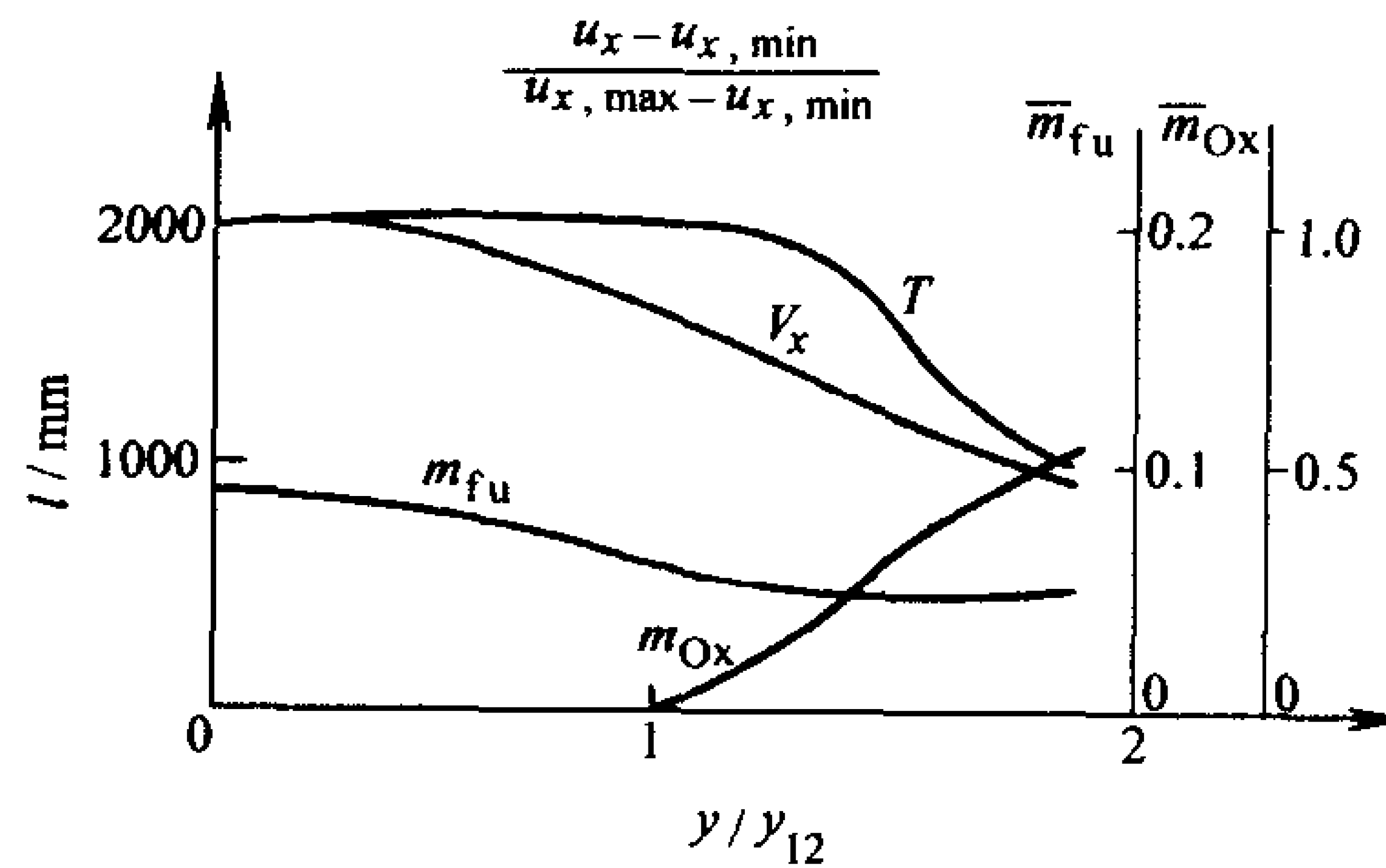


图 4-15 湍流扩散燃烧自由射流截面上各参数分布

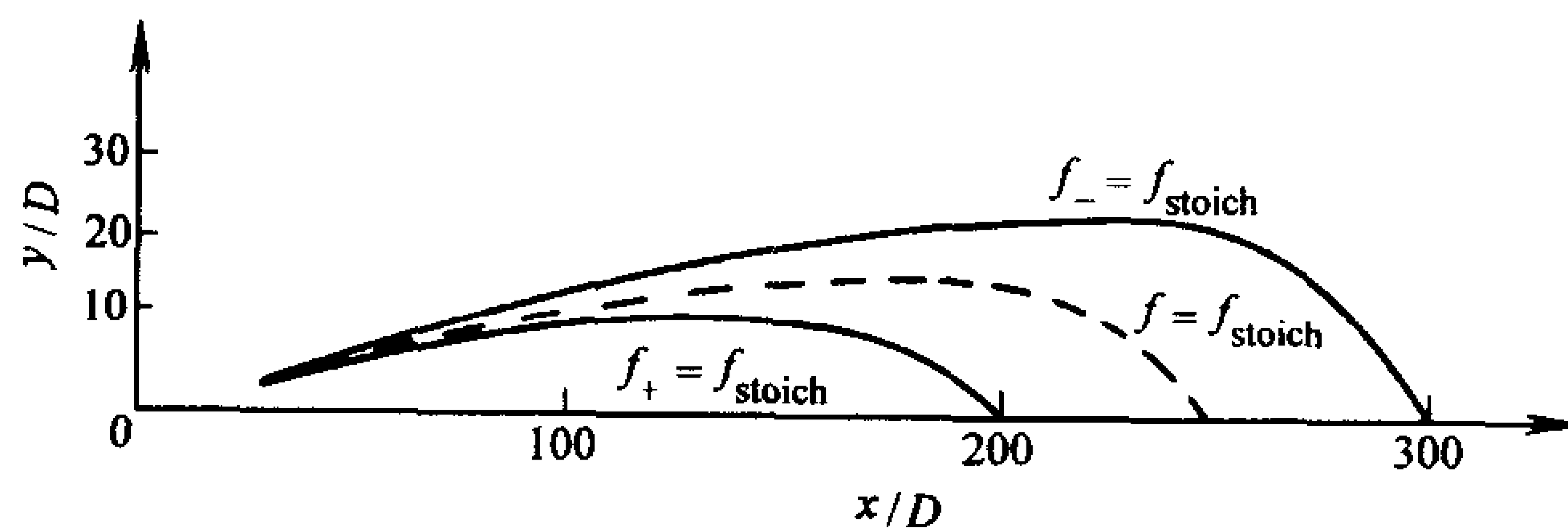


图 4-16 湍流扩散燃烧自由射流的火焰形状

4.6 湍流预混火焰模型

上一章中及本章早些时候已经证明，层流预混火焰以 u_H 的传播速度向未燃气传播，其值只与可燃气体的物理化学性质有关。而湍流火焰传播速度 u_T 则不仅是物理化学性质的函数，而且还与流动状态有关。湍流火焰峰面强烈脉动，无法观察到单一连续的火焰峰面，燃烧是在一定的空间进行，成为“容积燃烧”的状况。

在4.4节中，已经对湍流的时均反应速率进行了简单分析，显然可以通过

⊖ 下标 stoich 表示化学计量数。

对二阶、三阶的关联项进行模拟，从而使问题封闭，但由于涉及到湍流和化学反应的相互作用，需要同时考虑湍流混合、分子输运及化学动力学三方面的因素，因此寻找一个通用的，把 $\overline{w}$ 和局部参数联系起来的公式是十分困难的。

为了求解湍流燃烧问题，另一个方法是分析影响 $\overline{w}$ 的主要因素，提出 $\overline{w}$ 的简化表达式，根据分析结果与实验数据对比，并不断改进，提出新的模型。这就是斯波尔丁等人发展湍流燃烧模型的基本思路。

4.6.1 涡旋破碎模型

最简单的湍流反应模型就是斯波尔丁提出的**涡旋破碎模型**（Eddy-Break-Up Model），它的基本思想是：*把湍流燃烧区考虑成未燃气微团和已燃气微团的混合物；化学反应在这两种微团的交界面上发生；认为化学反应速率取决于未燃气微团在湍流作用下破碎成更小微团的速度；认为破碎速率与湍流脉动动能衰减的速度成正比。*涡旋破碎模型给出的计算二维边界层问题湍流燃烧速率的公式为：

$$\overline{w}_{\mathrm{T}} = -C_E\rho\overline{w}_{\mathrm{fu}}^{*}\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right| \tag{4-74}$$

也可以从 k-ε 湍流模型得出 $\overline{w}_{\mathrm{T}}$ 表达式：

$$\overline{w}_{\mathrm{T}} = -C_R\rho g_{\mathrm{fu}}^{\frac{1}{2}}\varepsilon/k \tag{4-75}$$

式中　C_{E}、C_{R}——常数；

g_{fu}——当地燃料质量分数脉动的均方值，即

$$g_{\mathrm{fu}} = \overline{w^{*\prime 2}_{\mathrm{fu}}} \tag{4-76}$$

g_{fu}可以用与 $\overline{w}_{\mathrm{fu}}^{*}$或其梯度相关联的代数式来表示，如

$$g_{\mathrm{fu}} = C\ (\overline{w}_{\mathrm{fu}}^{*})^2 \tag{4-77}$$

或者：

$$g_{\mathrm{fu}} = l^2\left(\frac{\partial \overline{w}_{\mathrm{fu}}^{*}}{\partial y}\right)^2 \tag{4-78}$$

g_{fu}也可用解微分方程求得

$$\rho\frac{Dg_{\mathrm{fu}}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma_g\frac{\partial g_{\mathrm{fu}}}{\partial y}\right) + C_{g1}\mu_e\frac{\partial \overline{w}_{\mathrm{fu}}^{*}}{\partial y} - C_{g2}\rho g_{\mathrm{fu}}\varepsilon/k \tag{4-79}$$

式中　$\Gamma_g = \mu_e/\sigma_g$；

σ_g、C_{g1}和 C_{g2}——常数，其值通常取为：$C_{g1}=2.8$，$C_{g2}=1.79$，$\sigma_g=0.7$。

对于边界层类型的燃烧问题，已经进行过的计算表明：公式（4-74）比式（4-75）更为简便和准确，其中的常数 C_E 通常取为0.35～0.4。

上述 EBU 模型中没有考虑温度对火焰传播速度的影响，鉴于在所研究的湍

流燃烧系统中，可能存在这样一些区域，在这些区域速度梯度可能很大，但温度不高，即不符合快速反应的假定，这样式（4-74）不能给出合理的燃烧速度。为克服这一缺欠，引入另一个以平均参数表示的阿累尼乌斯的燃烧速度公式，即

$$\overline{w}_{fu,A} = -\overline{k w_{fu}^{*}}\,\overline{w}_{ox}^{*}\exp\left(-E_a/R\,\overline{T}\right) \tag{4-80}$$

而实际的燃烧速度 $\overline{w}_{fu}$取成 $\overline{w}_{fu,A}$和 $\overline{w}_{fu,T}$两者中绝对值较小的一个，即

$$\overline{w}_{fu} = -\min\left(|\overline{w}_{fu,A}|,\ |\overline{w}_{fu,T}|\right) \tag{4-81}$$

斯波尔丁应用上述模型对平面管道内火焰稳定器后面的流场进行了计算，其结果比只用式（4-80）得到的结果好得多。与实验数据符合较好。

哈里尔（Khalil）曾运用上述方程对预混湍流燃烧受限射流进行了数值计算，并和（Beltagui）等人的实验作了对比，预计的结果和实验值相符得较好。图 4-17 所示的是轴向速度分布的计算值和实验值的比较，从图中可见，涡旋破碎模型的确能较好地反映预混受限射流火焰中的流动情况及回流区形状。测量和计算的气体温度剖面示于图 4-18 中，计算值和测量值相符得也较好。射流轴心线上温度分布情况如图 4-19 所示。

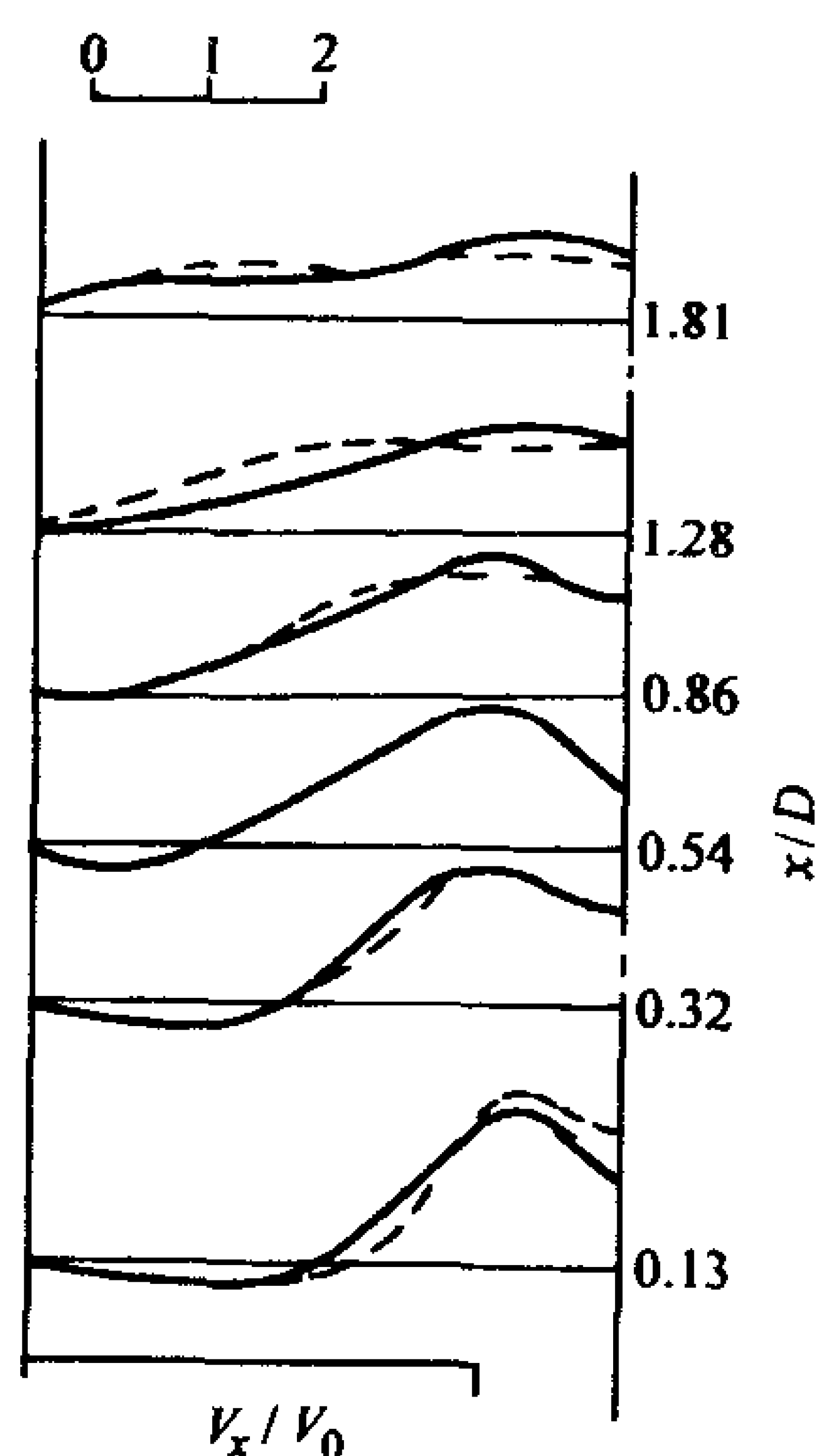


图 4-17　预混受限火焰中轴向速度剖面的测量结果和计算结果

- - - -—实验值，—— —计算值

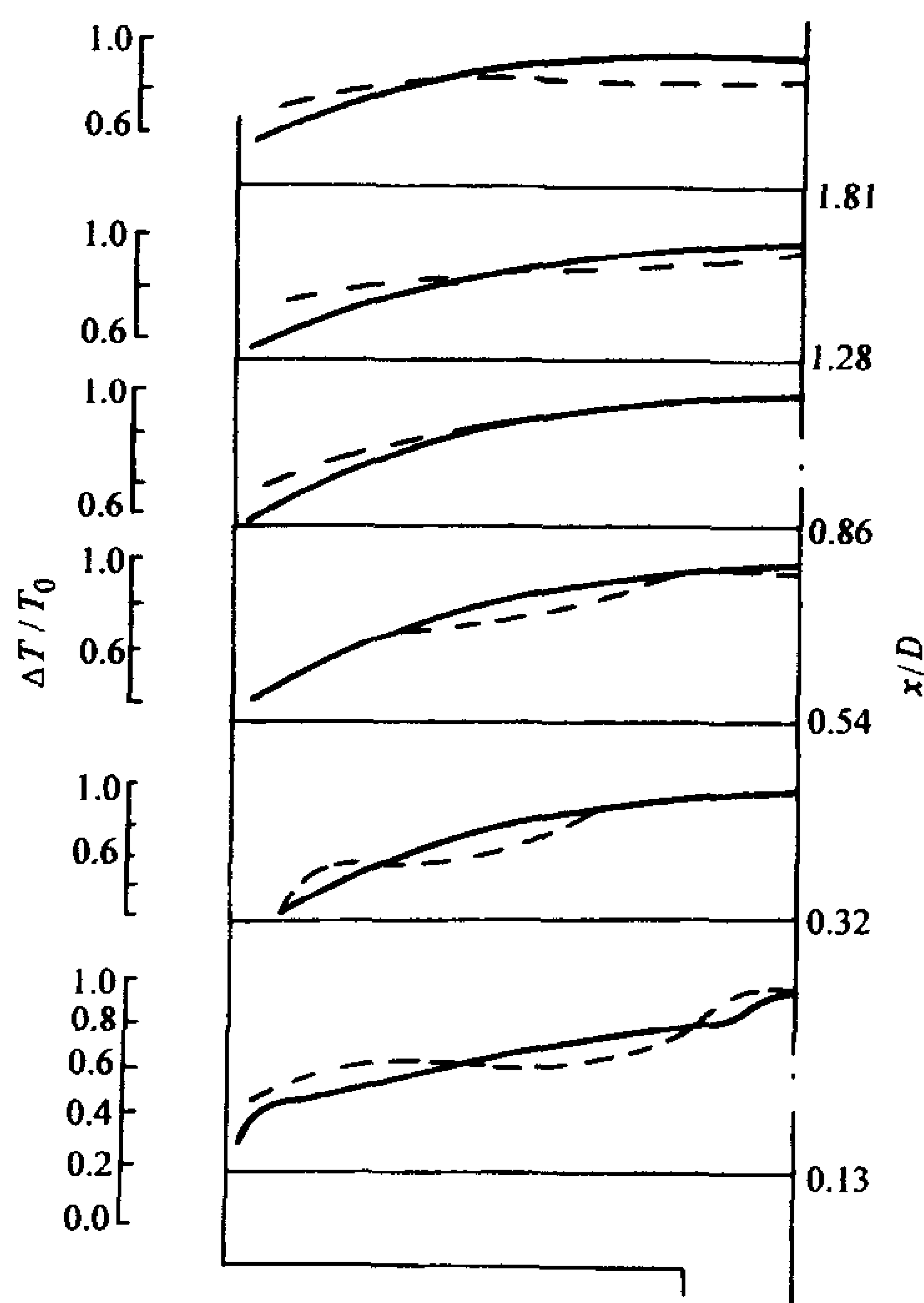


图 4-18　预混受限火焰气体温度的测量结果和计算结果

- - - -—实验值，—— —计算值

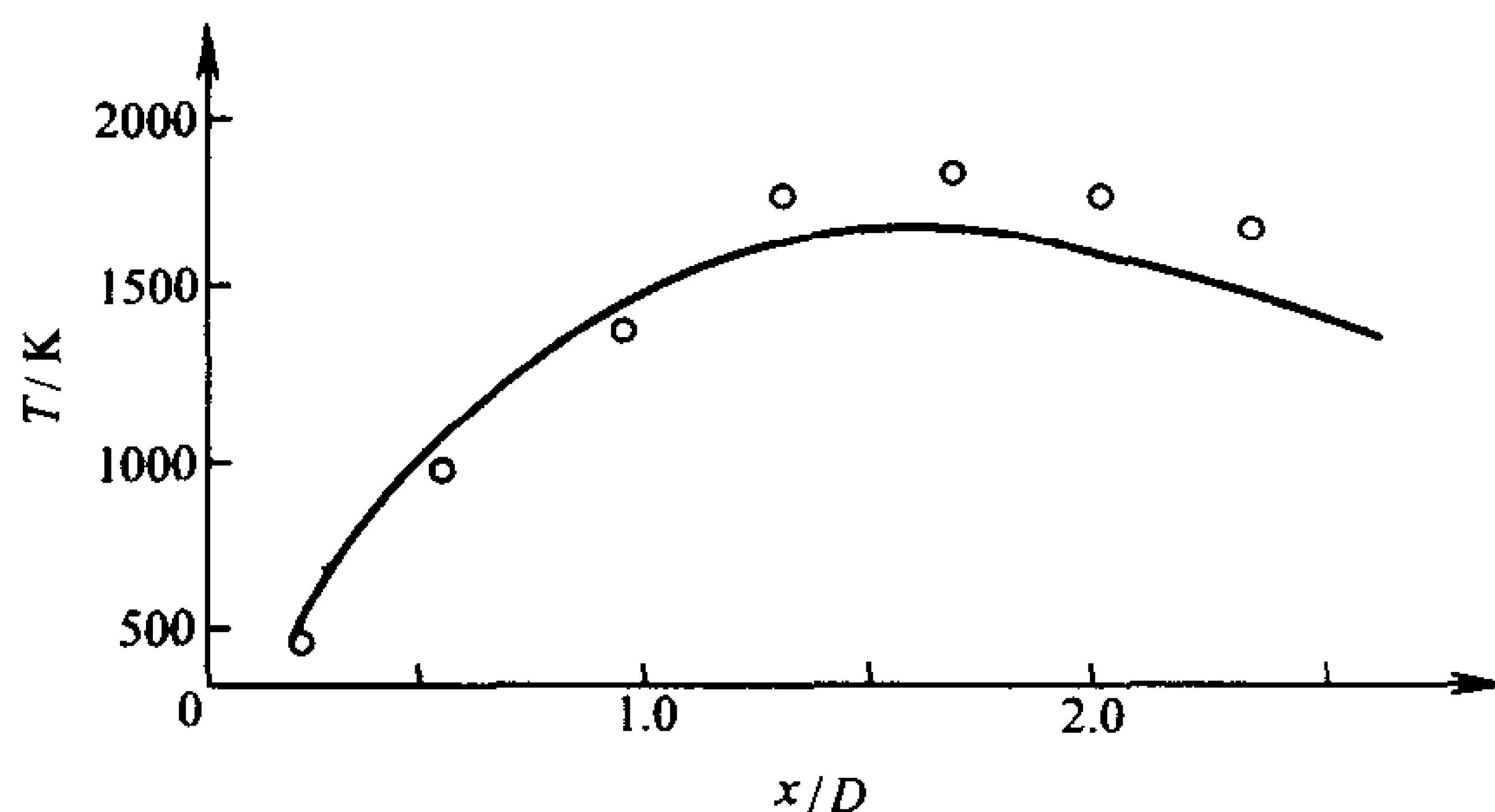


图 4-19 射流轴心线上温度分布
○—实验值，—— —计算值

4.6.2 拉-切-滑模型

涡旋破碎模型对于流动对燃烧速度的控制作用，给出了简单的计算公式，并为湍流燃烧过程的数学模拟开辟了道路。但该模型未能考虑分子输运和化学动力学因素的作用，因此它只适用于高湍流预混燃烧过程。

为了进一步体现分子扩散和化学反应动力学因素的作用，斯波尔丁于1976年提出了所谓的**拉-切-滑模型**（Stretch-Cut-And-Slide Model)，它同样是把湍流燃烧区考虑成充满未燃气团和已燃气团，这些气团在湍流作用下受到拉伸和切割的作用，重新组合，不均匀性尺度下降；在未燃气和已燃气团的界面上存在着连续的火焰面，它以层流火焰传播速度向未燃部分传播。

从以上的思想，气团尺度的变化过程如图4-20所示。在图中，考虑一个单位厚度的流体块，设其中每层的厚度为 δ，则该流体块中共有 $1/\delta$ 层流体，在湍流作用下各层流体的厚度不断减少，同时流体块内的流体层数不断地增加。

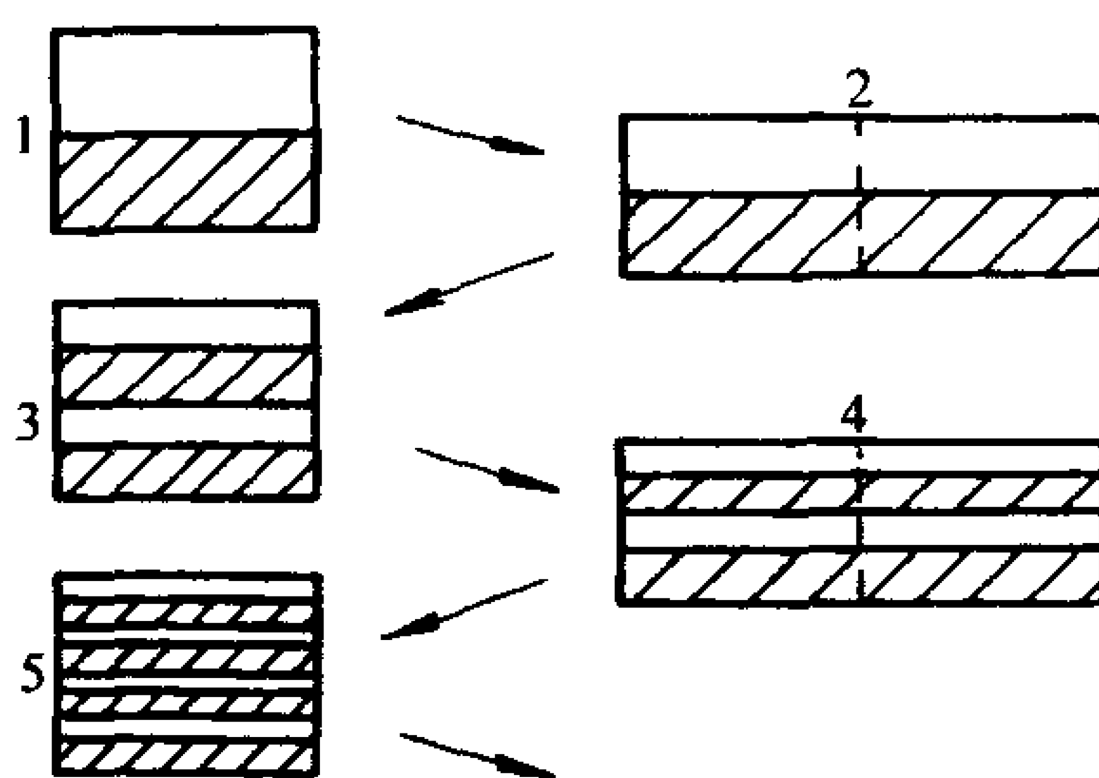


图 4-20 拉-切-滑模型示意图

设流体层厚度 δ 减半所需要的时间为 $t_{\frac{1}{2}}$，也就是说，流体层的层数增加一倍所需的时间，则有

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\delta}\right)=\frac{1/\delta}{t_{\frac{1}{2}}} \tag{4-82}$$

化简得

$$\frac{d\delta}{dt}=-\frac{\delta}{t_{\frac{1}{2}}} \tag{4-83}$$

根据上述，流体层厚度减少的主要原因是湍流流场中的速度梯度带来的拉伸作用，其速率可以用流场的应变速率来表示，这样 $t_{\frac{1}{2}}$ 可以表示为与流场的局部应变率成反比，即对于二维问题有

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}} \tag{4-84}$$

代入式（4-83）有

$$\frac{d\delta}{dt}=-\left|\frac{\partial u}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial x}\right|\delta \tag{4-85}$$

假定在已燃气团和未燃气团的界面上的火焰面是以层流火焰传播速度 u_H 向未燃气传播，则燃料的消耗速率可写成

$$\frac{dw_{fu}^{*}}{dt}=-\left(w_{fu}^{*-}-w_{fu}^{*+}\right)u_H/\delta \tag{4-86}$$

式中　上标 -、+——分别表示未燃气团和已燃气团，从方程式（4-85）和式（4-86）可以导出二维湍流预混燃烧的速度公式

$$\overline{w}_T=-\frac{\left(w_{fu}^{*}-w_{fu}^{*}\right)\rho\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}+\frac{\partial \overline{v}}{\partial x}\right|}{\ln\left(1+\delta^{-}\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}+\frac{\partial \overline{v}}{\partial x}\right|/u_H\right)} \tag{4-87}$$

对于二维边界层类型，即$\frac{\partial u}{\partial x}\approx 0$ 则上式可简化为

$$\overline{w}_T=-\frac{\left(w_{fu}^{*-}-w_{fu}^{*+}\right)\rho\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right|}{\ln\left(1+\delta^{-}\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right|/u_H\right)} \tag{4-88}$$

对于管内钝体后的火焰区，上式中的主要参数可以表示为

$$\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right|\approx 30/d$$

$$\delta^{-}=0.1d$$

$$u_H=0.3$$

$$\overline{w}_{fu}^{*+}=0.1$$

则式（4-88）可简化为

$$\overline{w}_T=0.4w_{fu}^{*}\rho\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right| \tag{4-89}$$

比较式（4-89）与式（4-74）可知，涡旋破碎模型只是拉-切-滑模型的简化近似形式而言。

方程式（4-88）中，$\overline{w}_T$ 充分体现了流动$\left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right)$和化学动力学及分子输运（$u_H$）两个的相互作用，比涡旋破碎模型有了很大进步。进一步分析此式，当$\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right|$越大，$\overline{w}_T$ 取决于流动的因素就越大；反过来，当$\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right|$很小时，则如设

$\left|\frac{\partial \overline{u}}{\partial y}\right| \to 0$ 时，则

$$\overline{w}_{\mathrm{T}} = -\left(w_{\mathrm{fu}}^{*} - w_{\mathrm{fu}}^{+}\right)\rho u_{\mathrm{H}}/\delta^{-} \tag{4-90}$$

式（4-90）充分体现了层流火焰传播速度 u_{H} 对湍流燃烧速率起着相当重要的作用，从而表明正确地计算 u_{H} 是正确运用拉切滑模型的关键之一。

关于层流火焰传播速度 u_{H} 的计算，上一章中已经给予了详细的阐述。它是由可燃气体混合物的物理化学性质表征的，对于一定的混合物，主要取决于其热力学状态（压力和温度）。一般来说，对于确定的可燃气体，u_{H} 可表示为：

$$u_{\mathrm{H}} = f\left(T\right) \tag{4-91}$$

这样，求解 u_{H} 的问题就转化为求解温度 T。显然这儿的 T 是表示未燃气团的温度，而火焰面附近存在强烈的温度脉动（一般可达 600K），也就是说已燃气团温度 T^{+} 和未燃气团温度 T^{-} 与实际的平均温度相差甚远，在应用上式时，主要要求得 T^{-}。

在上节湍流扩散火焰的研究中，已经知道在快速反应的条件下，可以用混合分数 f 的均值 $\overline{f}$、脉动均方值 g 和 f 的概率密度函数 $P\left(f\right)$ 来确定其化学热力学状态。那么，在湍流预混火焰中，也可以用反应度 τ 的均值 $\overline{\tau}$，其脉动均方值 $\overline{\tau'^2}$ 和 τ 的概率分布函数 $P\left(\tau\right)$ 确定出火焰的化学热力学状态，**反应度** τ 的定义为：

$$\tau \equiv \left(w_{\mathrm{fu}}^{*} - w_{\mathrm{fu}}^{*-}\right) / \left(w_{\mathrm{fu}}^{*+} - w_{\mathrm{fu}}^{*-}\right) \tag{4-92}$$

τ 的值为 0～1，它的大小代表了反应进行的程度，其均值 $\overline{\tau}$：

$$\overline{\tau} = \left(\overline{w_{\mathrm{fu}}^{*}} - w_{\mathrm{fu}}^{*-}\right) / \left(w_{\mathrm{fu}}^{*+} - w_{\mathrm{fu}}^{*-}\right) \tag{4-93}$$

显然，$\overline{\tau}$ 和 $\overline{w_{\mathrm{fu}}^{*}}$ 遵守同样的微分方程，只是源项差一个常系数。

反应度的脉动均方值 g_{τ} 为

$$g_{\tau} = \overline{\tau'^2} = \overline{\left(\tau - \overline{\tau}\right)^2} = \overline{w_{\mathrm{fu}}^{*\prime 2}} / \left(w_{\mathrm{fu}}^{*+} - w_{\mathrm{fu}}^{*-}\right)^2 \tag{4-94}$$

同样，g_{τ} 应与 $\overline{w_{\mathrm{fu}}^{*\prime 2}}$ 遵守同一微分方程。

这样通过求解 $\overline{\tau}$ 和 g_{τ} 的方程以及假设 τ 的概率密度函数，就可以求出 τ^{+}，τ^{-}，α；也可求相应的 w_{fu}^{*-}、w_{fu}^{*+}。这样，温度的均值，瞬时值和脉动均方值的求解公式可写出：

$$\overline{T} = \frac{1}{c_p}\left(h - h_f \overline{w_{\mathrm{fu}}^{*}} - \frac{1}{2}\overline{u}^2 - k\right) \tag{4-95}$$

$$T^{+} = \frac{1}{c_p}\left(h - h_f w_{\mathrm{fu}}^{*-} - \frac{1}{2}\overline{u}^2 - k\right) \tag{4-96}$$

$$T^{-} = \frac{1}{c_p}\left(h - h_f w_{\mathrm{fu}}^{*+} - \frac{1}{2}\overline{u}^2 - k\right) \tag{4-97}$$

$$\sqrt{\overline{T'^2}} = \left[\left(T^{+} - \overline{T}\right)\left(\overline{T} - T^{-}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4-98}$$

这样有了 T^- 就可以求得 u_H，从而代入拉切滑公式可以求出 $\overline{w}_T$，就可以来求解湍流预混燃烧问题。

文献运用上述方法对平管道内钝体后湍流预混火焰的扩张角进行了计算。结果表明，只要处于稳定的湍流燃烧状态，火焰扩张角基本上与来流预混气状态无关，保持 2°左右，见图 4-21 和表 4-2。这个结果与赖特（Wright）和豪（Howe）的实验结果进行了比较，表明符合得很好。

表 4-2　各种不同来流状态下火焰扩展角的计算值

序号	来流状态						火焰扩展角的计算值/(°)
	U/ms^{-1}	混合比	T/K	燃料	p/MPa	添加剂	
1	40	1	500	丙烷	0.1	0	2.08
2	60	1	500	丙烷	0.1	0	2.08
3	32	1	400	丙烷	0.1	0	2.08
4	48	1	600	丙烷	0.1	0	2.08
5	40	1	500	丙烷	0.3	0	2.05
6	40	1.2	500	丙烷	0.1	0	2.10
7	40	0.8	500	丙烷	0.1	0	2.10
8	40	1	500	甲烷	0.1	0	2.05
9	40	1	500	丙烷	0.1	0.056O_2	2.12
10	40	1	500	丙烷	0.1	0.19N_2	2.12

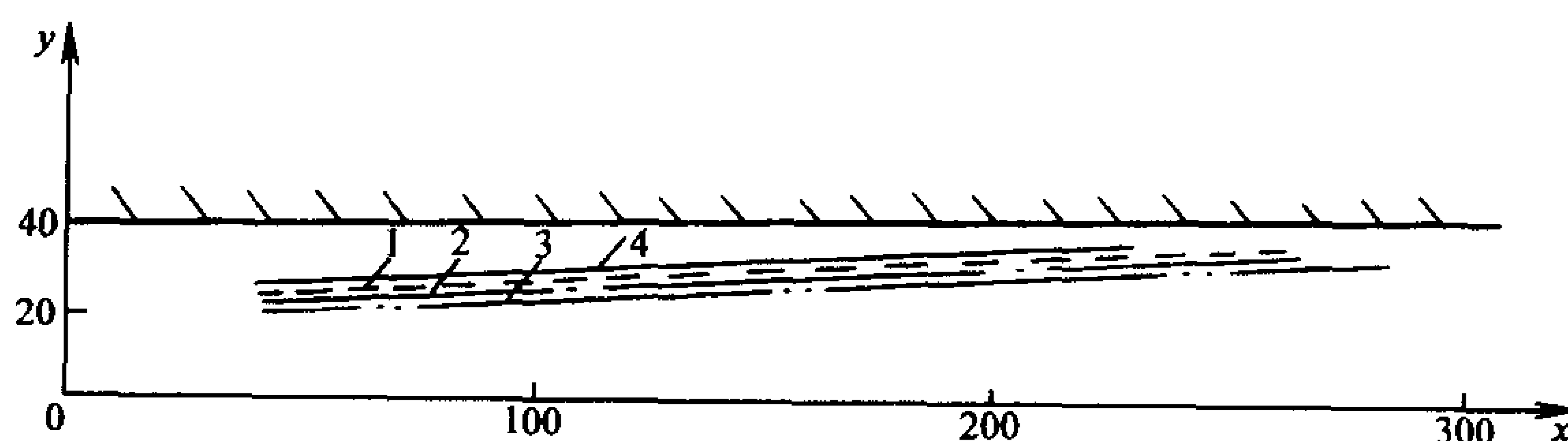


图 4-21　计算得到的火焰面

1—表 4-2 中序号 1 图示　2—表 4-2 中序号 2 图示

3—表 4-2 中序号 3 图示　4—表 4-2 中序号 4 图示

4.7　概率密度函数的输运方程模型

在 4.5 节中已经引入了概率密度函数的概念，对描述湍流问题时，用 PDF 的方法有其突出的优点，对变密度，有对流、化学反应、及压力梯度等都不需要进行模化。在前面介绍的 PDF 是人为假定的，很明显带有很大的随意性。

燃烧过程的实验研究和对湍流问题的深入了解，人们开始意识到，因变量的概率分布形式是不同的，即使在同一个湍流场内，在不同区域，各个因变量

的概率分布函数也不同，那么概率分布函数 PDF 本身是否也是一个受输运方程控制的因变量呢？回答是肯定的。伦德格伦（Lundgren）最先导出了速度的联合 PDF 的输运方程，后来，奥布赖恩（O' Brien）和波普（Pope）等导出了各组分标量的联合 PDF 的输运方程。其突出的优点是其处理非线性化学反应十分方便，因此方法已经对湍流扩散火焰和湍流预混火焰进行了研究。

波普提出了单变量的概率分布函数的输运方程：

$$\bar{\rho}\frac{D}{Dt}\overline{P(\phi)} = -\frac{\partial}{\partial x_i}\bar{\rho}\,\overline{P(\phi)u_i} - \frac{\partial}{\partial \phi}\left[\overline{P(\phi)}S(\phi) + \frac{\partial}{\partial \phi}\bar{\rho}\,\overline{P(\phi)\Gamma\left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right)^2}\right] \tag{4-99}$$

式中 $S(\phi)$——变量 ϕ 的源或汇。

方程（4-99）中关联项 $\overline{P(\phi)u_i}$ 及 $\overline{P(\phi)\Gamma\left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right)^2}$，必须对其进行模化。式（4-99）右侧第一项为概率分布函数和脉动速度的二阶关联项，按照“梯度准则”进行模拟，物理意义即表示由于湍流而引起的概率分布函数的输运特性。即

$$\overline{P(\phi)u_i} = -C_3\frac{k^2}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial x_i}\overline{P(\phi)} \tag{4-100}$$

式中 C_3——常数。

式（4-99）右侧第二项中 $\Gamma(\partial\phi/\partial x_i)^2$ 主要与微尺寸的小脉动相关联，而因子 P（ϕ）主要受大尺度的大脉动控制，不设两者不相互关联，则

$$\overline{P(\phi)\Gamma\left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right)^2} = \overline{P(\phi)}\;\overline{\Gamma\left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right)^2} = \bar{P}(\phi)C_4\frac{\varepsilon}{k}\overline{\phi'^2} \tag{4-101}$$

式中 $\overline{\phi'^2}$——表示 ϕ 的脉动均方值；

C_4——常数。

经过上式模化，方程（4-99）变为

$$\bar{\rho}\frac{D}{Dt}\overline{P(\phi)} = \frac{\partial}{\partial x_i}C_3\bar{\rho}\frac{k^2}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial x_i}\overline{P(\phi)} - \frac{\partial}{\partial \phi}\left[\overline{P(\phi)}S(\phi) + C_4\bar{\rho}\frac{\varepsilon}{k}\overline{\phi'^2}\frac{\partial}{\partial \phi}\overline{P(\phi)}\right] \tag{4-102}$$

该方程就可以进行直接求解，最终解出所需要的概率分布函数，它是空间位置和变量 ϕ 的函数。

哈里尔曾用上述的方法对二维管道火焰稳定器后面的湍流预混火焰进行了计算，图 4-22 给出了不同轴向位置的横截面上轴向速度的计算值和测量值。可以看出，计算结果与实验符合得较好；图中还示出了梅森（Mason）用 EBU 模型计算的结果，从图中可以看出两种方法进行计算的结果大体相同。但是 EBU 付出的计算时间和贮存量的代价要小得多。

由于 PDF 输运方程性能复杂，所以至今只有少量的湍流火焰获得了满意的结果。如雅妮卡（Janicka）等对 H_2-空气火焰中的 PDF 采用有限差分方法求解，

然而他们计算的平均浓度和温度剖面并不比用假定的PDF所获得的结果好多少。看来，PDF输运方程方法的使用仍需得到进一步改进，特别是对关联项的模化及物理意义的探索显得尤其重要。

波普在后来还提出了建立双变量（混合分数 f 和反应度 τ）的联合概率分布函数（Joint PDF）的输运方程。此方程更为复杂，需要更大规模的计算机存贮量，因此一般的有限差分方法就不适用，为了克服这一困难，波普采用蒙特卡洛（Monte-Carlo）法来解多维的PDF方程。此方法的优点是只要求计算机具有中等的存贮量，但其计算速度却牺牲了，其计算时间随PDF的标量维数增加而线性增多。波普及其合作者将此方法进入实用，并对一些简单的火焰状况进行了计算。看来已有了与实验相一致的一些结果。蒙特卡洛计算法给求解联合PDF方程带来了希望。对此，琼斯（W.P.Jones）等认为该方法的关键仍然在于对于各关联项的模化方法。目前，对各关联项的物理意义，模化方法的方向，及模型结果的可检验性等的探索将是该方法发展的关键所在。

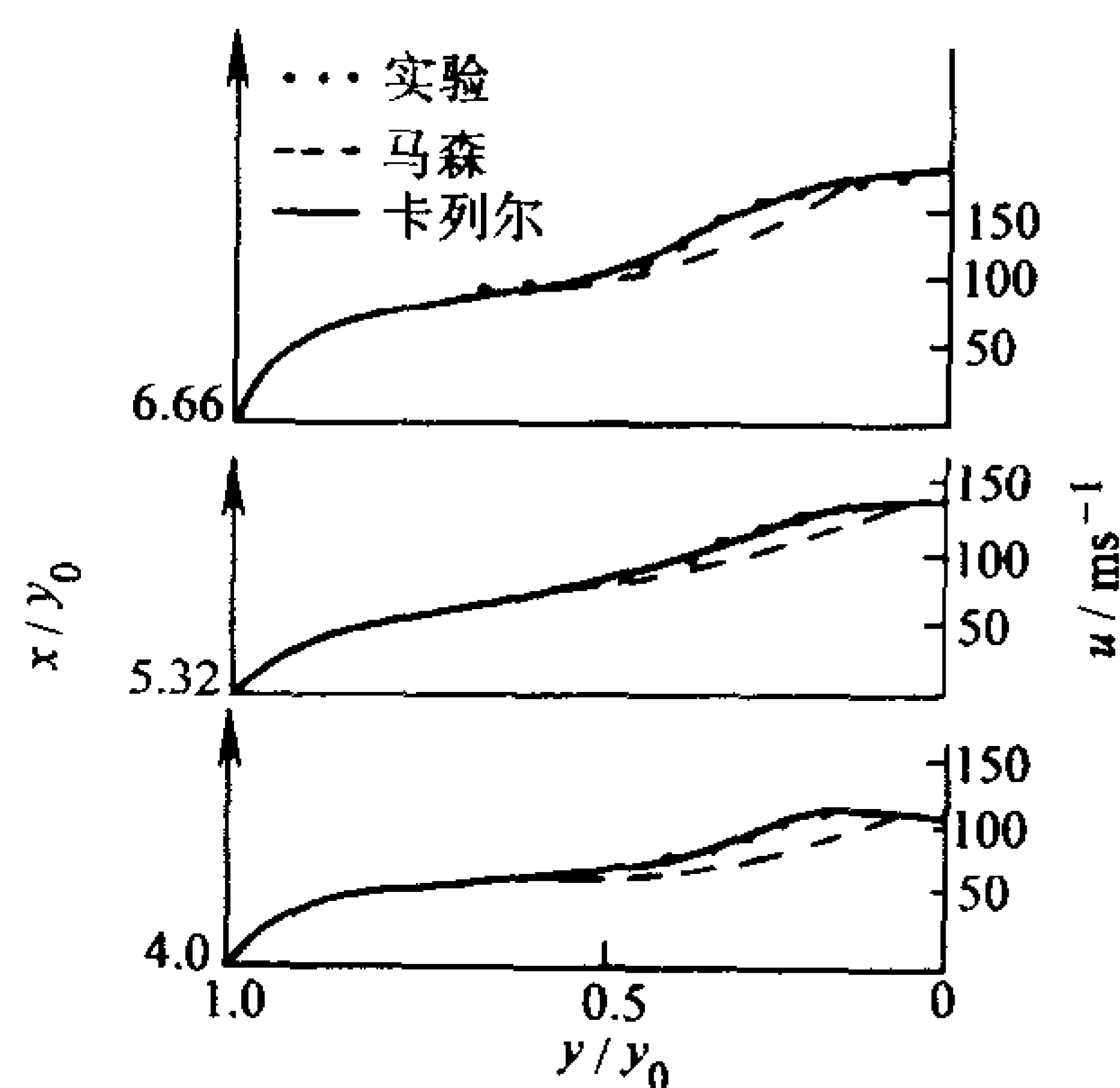


图4-22 轴向速度分布的计算值和实验值

4.8 斯波尔丁的ESCIMO湍流燃烧理论

斯波尔丁及其合作者在发展了涡旋破碎模型和拉切滑模型的基础上，继续对湍流燃烧进行物理描述而抛开对精确的输运方程的无谓的推导和模化的追求，发展了所谓的ESCIMO湍流燃烧理论。虽然其正确性将继续受到考验，但由于其对实际过程的数学描述，并对实际燃烧过程进行求解获得与实验结果一致的结论而受到鼓舞。

4.8.1 概述

当两层不同速度的流体的平面流混合时，形成了湍流平面混合层的拟序结构，如图4-23所示，由于 $u_1 > u_2$，在流体界面上将产生旋涡，旋涡是在两层流体互相卷吸和吞食之中产生，并在速度梯度作用下不断被拉伸生长；旋涡是由两层流体相互粘附在一起的，流体层的厚度在拉伸作用下变薄；在两层流体互相扩散的同时，如果有条件存在，将发生燃烧化学反应。这个过程形象地表示了大尺度湍流输运的一个基本特点，ESCIMO正是由描述这一过程的各分过程的

字头合成而组成。

E，Engulfment：卷吞，是在大尺度湍流作用下，一种流体被另一种流体卷吞的过程。

S，Stretching：拉伸，是叠在一起的流体层在拉伸作用下长度增加，厚度减少的过程。

C，Coherence：粘附，是指流体层不愿分离的一种趋势，认为两层流体一旦由于卷吞而碰到一起，它们将互相粘附在一起，在传输，拉伸和燃烧化学反应过程不分离。

I，Interdiffusion 和 Interaction：相互扩散和化学上的化学反应，是指在流体层受拉伸过程中，发生在流体内部及其交界面上的扩散和化学反应。

MO，moving observer：运动观察系，即为了描述相互扩散和化学反应，把坐标系取在流体层上，是与流体一起运动的观察坐标系。

从上面描述可以看出，ESCIMO 方法是欧拉方法与拉格朗日方法的结合。

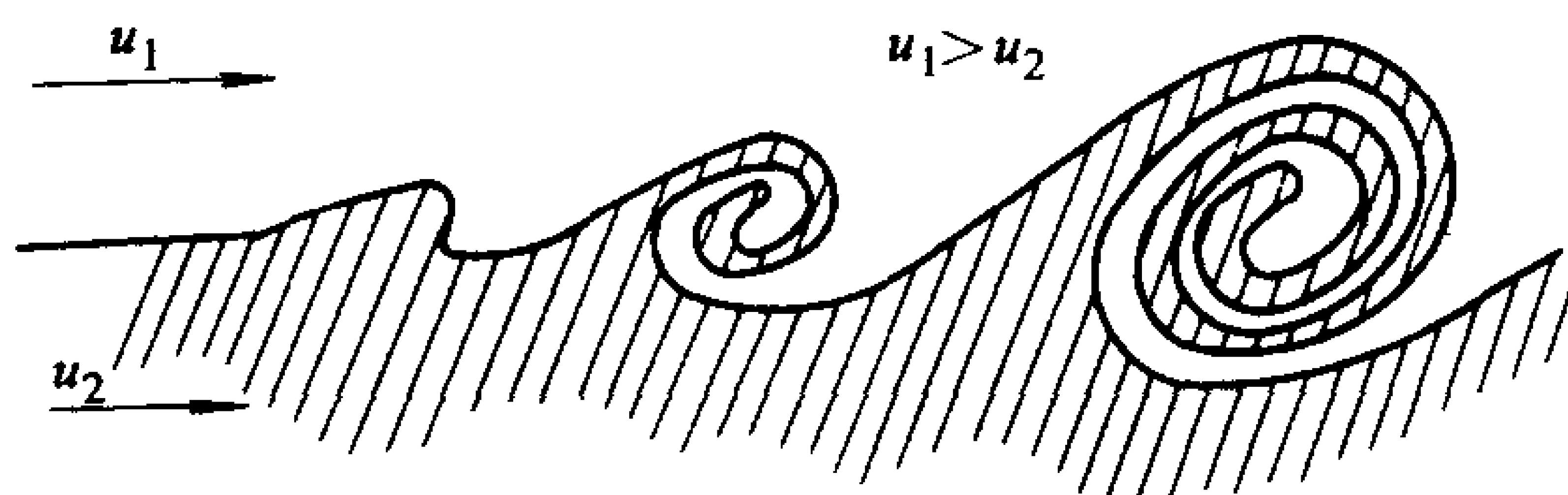


图 4-23 湍流平面混合层的拟序结构

为了将上面描述的物理图案用数学进行定量的描述，ESCIMO 理论将其理论分成了“经历”（biography），“统计”（demography）和它们的综合（combination）三个大的部分。

在“经历”部分，针对在大尺度涡旋上一个流体夹块，考察其由产生到消失的全过程如图 4-24 所示。这个夹层块的整个经历可以这样来描述，首先是在卷吞中产生，由不同的两层流体贴在一起，在运动中受到拉伸作用而变薄，最后这个夹层块由于被“再卷吞”或流出所研究的体系而消失。在夹层块的生存过程中经历了内部的扩散或化学反应。“经历”就是要求解出夹层块的物理化学状态随其“年龄”变化的规律。这里“年龄”指的就是指夹层块从诞生到某时刻所经过的时间。这样，每个流体夹层块经历了由诞生、长大、减少（变老）直到消失（死亡）的全部“生命”过程。

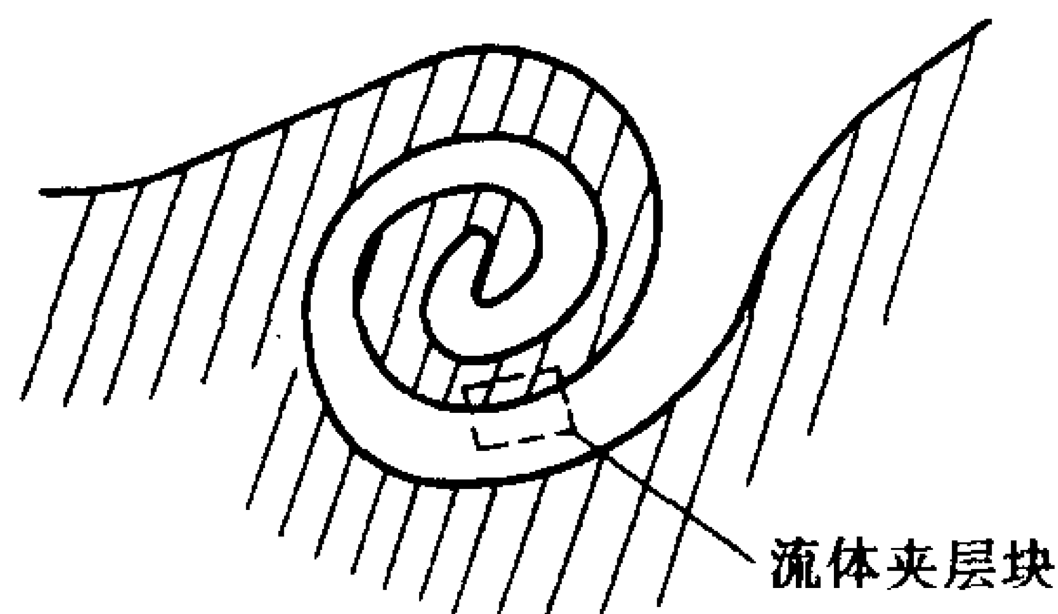


图 4-24 夹层块在大尺度涡旋上的位置

在“统计”部分中，针对的对象仍然是流体夹层块，这次将注意力集中在“经历”中描述的流体夹层块在整个湍流场中的分布规律。夹层块用它们的年龄、诞生时间和尺寸等参数来表征，如果综合考虑这些因素，必须使得分布函数过于复杂而无法求解；如果只考虑一个因素，又往往与实际相差较远。在建

立数学模型过程中，选择某个因素，并将其他因素与它相关联，只要求这一个因素的分布函数，就比较简单，同时又可以考虑各种因素的影响。在 ESCIMO 法中，斯波尔丁选择夹层块的“年龄”作为这一独立因素。流体夹层块的分布特性则由“年龄”的分布函数 $P_A(A)$ 来描述。这儿 $P_A(A)\mathrm{d}A$ 代表了年龄在 A 到 $(A+\mathrm{d}A)$ 区域的夹层块的数目比例。

对于任何一个要求的 ϕ，“经历”提供了 ϕ 在年龄为 A 的夹层块的平均值，$\bar{\phi}(x,y,z)$ 而“统计”提供的是夹层块的分布函数 $P_A(x,y,z,A)$，这样某点 ϕ 的统计平均值 $\bar{\phi}$ 是

$$\bar{\phi}(x,y,z)=\int_0^{\infty}\phi P_A\mathrm{d}A \tag{4-103}$$

ESCIMO 的真正发展，是在实践中针对具体的实际燃烧过程进行模化，并与实验对比，且对“经历”和“统计”进行不断改进而发展。马世琦和诺塞尔 (Noseir) 用简单化学反应模型处理“经历”，在“统计”中采用单一空间坐标的分布函数。马世琦等对分布函数的二维抛物形输运方程进行求解，在“经历”部分则采用了化学平衡假设和剖面法这一近似解法。范维澄等则在“经历”部分用有限差分方法取代剖面法，用有限反应速率模型取代化学平衡假设，并成功地对湍流射射扩散火焰进行了数值分析。

4.8.2　“经历”理论

上面已经说过，针对在大涡旋上的一个流体夹层块展开“经历”的理论描述。这个夹层块可以看成大尺度涡旋的一个组成部分，上下表面分别与两层流体的中间对称面重合。这样就把在夹层块中发生的过程抽象成一维平面不稳定过程，在上下两个边界上各个量的梯度为零。可以用二维抛物形方程来描述夹层块的“经历”，但实际应用中由于初始条件难于给定，夹层块厚度在拉伸作用下的变化规律也难于获得。至今对于此两个问题还没有一般的解决方法，必须根据某一个具体现象进行具体分析获得，现在先定性分析一下湍流，化学反应动力学和分子输运三个因素的相对强弱对夹层块内部过程的影响。

湍流对夹层块“经历”的贡献，包括它的初始状态、尺寸、位置及其在生存期中的拉伸变薄。因此，对于一个给定的夹层块，湍流流动的作用主要是用拉伸来体现的。定义拉伸时间 t_s 为夹层块在拉伸作用下，其厚度由 δ_0 减少到一定值（如 δ_0/e）所需的时间。它的大小代表拉伸的强弱，它的倒数就是拉伸速率。分子输运作用使夹层块内的参数分布趋于均匀，可以用扩散时间 t_d 作为扩散过程的度量：

$$t_d=\frac{\rho\delta_0^2}{\Gamma} \tag{4-104}$$

式中 ρ、Γ——分别为参考的密度和交换系数。

化学反应把反应物变成产物，通常用化学反应时间 t_r 来表示化学反应进行的快慢：

$$t_r = \frac{\rho_u - w_{fu}^{*-}}{w_{fu}} \qquad (4\text{-}105)$$

式中 上标“-”——表示夹层块中的未燃层；

w_{fu}——化学反应速率；

t_r——燃尽未燃层所需的时间。

正如4.4节中所分析，在各种实际燃烧过程中，上述三个过程的速度的快慢会有很大不同，即三个特征时间 t_s、t_d 和 t_r 之间的相对大小不同，这种不同直接关系到夹层块内的燃烧方式，根据不同状况，**燃烧方式**分为三种状况，即层流火焰传播速度控制、拉伸速率控制和化学动力学控制。

第一种状况，**层流火焰传播速度控制的燃烧方式**，在 $t_r \ll t_d \ll t_s$ 的情况下发生。其特点是在夹层块内部有一个火焰面以层流火焰传播速度向未燃气一方运动，夹层块烧完的时间 t_b 用下式估计：

$$t_b = C(t_d t_r)^{\frac{1}{2}} \qquad (4\text{-}106)$$

式中 C——比例常数。

可见影响 t_b 的主要因素是化学反应时间和扩散时间，这两个因素综合体现在层流火焰传播速度这个量中。

大尺度的流动、中等强度的湍流和预混火焰。如大气中的爆燃、汽油发动机中的燃烧属于此种方式。

第二种状况，**拉伸速度控制的燃烧方式**，满足 $t_r \ll t_d$ 和 $t_s \ll t_d$ 的情况下发生。此时，夹层块的厚度在拉伸作用下减少的过程控制燃烧过程，即

$$\delta = \delta_0 \exp(-t/t_s) \qquad (4\text{-}107)$$

夹层块的燃尽时间即为

$$t_b = t_s \ln[1 + \delta_0/(t_s u_H)] \qquad (4\text{-}108)$$

式中 u_H——对应于夹层块内未燃气的层流火焰传播速度。

此时，影响 t_b 的因素有 t_s 和 u_H，但 t_s 的影响更加显著。即拉伸控制着燃烧速率，而化学动力学和分子输运的影响很少，这恰恰是湍流预混火焰的涡旋破碎模型适用的条件。再与拉-切-滑模型进行对比，说明了涡旋破碎模型和拉-切-滑模型在一定条件下能给出正确的结果，而在有些过程不能给出正确的结果。反过来也说明了ESCIMO理论在更广的范围内定量估计湍流、化学动力学和分子输运三个方面对燃烧速率的影响。

对于大尺度的流动、高速度梯度和预混湍流火焰的燃烧状况属于这种状况，

如加力燃烧室和锅炉内某些燃烧状况。

第三种状况，**化学动力学控制的燃烧方式**，在 $t_r \gg t_d$ 和 $t_r \gg t_s$ 的情况下发生。其特点是由于拉伸和分子扩散速度，大大超过化学反应速率，夹层块的燃烧主要由化学反应控制，则夹层块的燃尽时间为

$$t_b \propto \int_{\tau_0}^{1} (\tau')^{-1} d\tau \tag{4-109}$$

式中　τ——代表反应度；

τ'——代表反应度的变化率；

τ_0——代表夹层块的初始平均反应度。

在此种状况中，t_b 完全由化学动力学控制，同时与初始反应度 τ_0 有关。应注意的是，在此种状况下，如果 t_r 针对宏观的流动时间尺度是较大时，可能整个区域根本就没有发生反应，或者根本未达自燃着火的条件，此种状况常发生在小尺度流动、低反应能力和高湍流强度的条件下，如均匀搅拌反应器，回流区中燃烧、高湍流强度燃烧室等。

4.8.3　"统计"理论

根据分工，在"统计"部分中的任务是要寻找分布函数 P_A，最理想的方法当然是从化学流体力学的基本方程导出 P_A 的基本方程进行求解，但是目前尚无法进行这样的联系。因此，现采用的方法是：分析影响 P_A 的因素，建立 P_A 的微分方程，再进行求解。目前这样的方程也发展到二维抛物形的方程。

所谓**零维**是指认为 P_A 的空间的分布是均匀的，如在均匀搅拌器中的情形。在这样的系统内，P_A 的变化主要是由于夹层块年龄增大或卷吞而造成。这样斯波尔丁提出了相应的 P_A 方程

$$\frac{\partial P_A}{\partial t} = -\frac{\partial P_A}{\partial A} - u_F P_A \tag{4-110}$$

式中　u_F——夹层块的生成速度；

t、A——具有时间量纲，但意义不同：t 表示研究的时刻，A 表示夹层块的年龄。

在均匀搅拌反应器，气体在反应器内的**停留时间** t_{re}可定义成

$$t_{re} = \frac{\rho V}{q_m} \tag{4-111}$$

式中　ρ——代表反应器由物质的密度；

V——反应器的容积；

q_m——通过反应器的质量流率。

设反应器的夹层块具有一样的组成，即未燃气层的质量分数就是 m_0，那么未燃气的总质量是 $m_0\rho V$，流入反应器的是未燃气，其流率是 q_m，设它们一进入反应器就构成新的夹层块，则夹层块生成的速度 u_F 为

$$u_F = \frac{u_F}{m_0\rho V} \tag{4-112}$$

在稳定条件下：$\frac{\partial P_A}{\partial t} = 0$。及 $u_F =$ 常数。

则方程（4-110）为

$$\frac{dP_A}{dA} = -u_F P_A \tag{4-113}$$

定解条件为

$$P_A(0) = q_m / m_0\rho V \tag{4-114}$$

则解得

$$P_A(A) = \frac{q_m}{m_0\rho V}\exp\left(-\frac{q_m A}{m_0\rho V}\right) \tag{4-115}$$

根据 t_{re}的定义，则 P_A（A）可写为

$$P_A(A) = \frac{1}{m_0 t_{re}}\exp\left(-\frac{A}{m_0 t_{re}}\right) \tag{4-116}$$

即在均匀搅拌反应器中，夹层块的年龄分布函数可以有解析解，随着年龄的增长，它按指数规律迅速下降。

斯波尔丁等还建立了 P_A 的一个二维方程，P_A 的二维抛物型输运方程如下式：

$$\frac{\partial(\rho urP_A)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho vrP_A)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left[r\frac{\mu_e}{\sigma_{P_A}}\frac{\partial P_A}{\partial y}\right] + \left(-r\rho\frac{\partial P_A}{\partial A} + S\right) \tag{4-117}$$

式中 ∂P_A——关于 P_A 的湍流普朗特数，一般取 0.9；

S——含有体现夹层块被卷吞和生成作用的源项。

他们成功地将此应用于湍流射流扩散火焰。

4.9 思考题与习题

4-1 β 函数形式的概率分布函数为

$$P(f) = \frac{f^{a-1}(1-f)^{b-1}}{\int_0^1 f^{a-1}(1-f)^{b-1}df}$$

根据时均混合分数 $\bar{f}$，方差 g 的定义：

$$\bar{f} = \int_0^1 fP(f)df$$

$$g = \int_0^1 (f - \bar{f}) P(f) \mathrm{d}f$$

试用 $\bar{f}$ 和 g 表示概率分布函数中的常数 a 和 b。

4-2　以扩散火焰为例演示守恒量法的应用。

1）试阐述所研究的问题（包括参考文献及来源）。

2）给出处理问题及方法。

3）获得哪些主要结果。

4）说明该方法的优缺点。

4-3　考虑两股湍流预混气体在一等截面通道中的混后与燃烧，A、B 两股流有相同的燃料/氧化剂比（物质的量比），但两者的速度和温度不同：$U_A = 550\text{m/s}$，$T_A = 600\text{K}$；$U_B = 120\text{m/s}$，$T_B = 2000\text{K}$。列出所需的主要控制方程，说明边界条件、封闭方法和基本假设。

4-4　在三维重物坐标情况下，推导守恒量 f（混合分数）的稳态、瞬态输送方程（提示：这种推导的两个最通常的起点雷诺输送理论或者围绕着任意微分单元与性质的平衡）。

4-5　由上一题的瞬态混合分数方程出发，推导湍流反应流的时均方程。（对于脉动项的相互关联不代入任何湍流封闭近似）。

4-6　分析比较湍流表面燃烧模型和湍流容积燃烧模型的特点，并对两者更为适合的应用场合提出你的观点。

4-7　根据学过的湍流火焰和流体力学中湍流的特性，你认为应当怎样研究湍流火焰传播的问题？

4-8　简述斯波尔丁的 ESCIMO 湍流燃烧理论的主要思想。

第 5 章　液体燃料的燃烧

石油是一种天然液体燃料，工业上所使用的液体燃烧主要指从石油炼制而得的各种石油产品。此外，利用化学方法从煤、石油和生物质提取的各种人造液体燃料和由煤制成的人工浆体燃料也是液体燃料的重要组成部分。

5.1　液体燃料的特性

5.1.1　石油的组成元素及化合物

5.1.1.1　石油的组成元素

组成石油的元素主要有碳、氢、氧、氮、硫五种。其中，主要的是碳和氢两种元素，碳的含量占 84%～87%（质量分数），氢的含量占 11%～14%（质量分数）。除了上述五种主要元素外，还发现在石油中有极微量的金属元素和其他非金属元素。金属元素有钒、镍、铁、铝、钙、钠、镁、钴、铜等，非金属元素中主要有氯、硅、磷、硒、砷等。石油中含的氧和氮的质量一般很小。氧的含量约为 0.1%～1%（质量分数）；氮的含量一般在 0.2%（质量分数）以下，很少超过 0.5%（质量分数）。绝大部分含氧、氮的化合物呈胶状沥青状物质存在，所以含胶状沥青物质多的油，例如渣油、含氧、氮就多一些。

5.1.1.2　石油的组成化合物

组成石油的化合物有碳氢化合物（烃类）和非碳氢化合物（胶状物质等）两类，其中烃类是石油的主要成分。

碳氢化合物（烃类）常见的有烷烃、烯烃、环烷烃和芳香烃等。

烷烃分子通式是 C_nH_{2n+2}，在常温常压下烷烃类碳氢化合物可以以气态、液态和固态存在。一般说，烷烃的氢/碳比较高、密度较低、单位质量热值高、热安定性好。烷烃的燃烧通常没有排气冒烟及积炭，烷烃碳氢化合物主要集中在石油气体和低沸点的馏分中。

烯烃的分子通式为 C_nH_{2n}，烯烃是不饱和烃，它们的分子结构中含氢的质量分数比较低，所以化学上较活泼，较易与很多化合物起反应，其化学稳定性和热安定性比烷烃差。在高温和催化作用下，容易转化成芳香族碳氢化合物。一般原油中含烯烃并不多，烯烃通常是油裂解过程产生的。

环烷烃分子通式是 C_nH_{2n}，是饱和烃，分子结构中碳原子形成环状结构（而

不是链状结构)。在分馏油中环烷烃的质量含量和烷烃差不多。在化学稳定性、单位质量热值和冒烟积炭的倾向性等几方面和烷烃很相似。

单环芳香烃的一般式为 C_nH_{2n-6}，芳香烃是环状结构，含有一个或更多个的含六个碳原子的环状结构。虽然在结构上似乎与环烷烃有点类似，但它们含的氢原子数少，因而它们单位质量的热值低很多。

石油中非烃化合物质量含量最大的就是胶状物质。胶状物质是高分子有机化合物（相对分子质量高达 270～1100)，不易挥发，绝大部分都集中在石油的残渣中。胶状物质又可分为中性胶质和沥青质。中性胶质有一种粘稠的液体或固体，具有很深的颜色。沥青质比中性胶质更深更黑，是石油中相对分子质量最大的物质。这些物质极难挥发，大部分都集中在石油炼制后的残渣中。中性胶质的化学稳定性及热稳定性都较差，受热易分解或聚合，如在 230～260℃ 时就聚合成沥青质（350℃ 时开始急剧聚合)。沥青质加热不熔融，但被加热到 300℃ 以上时，开始分解，产生焦炭（质量分数为 70%）和气体。

5.1.2　燃油种类及石油炼制的方法

燃油主要是指从石油中炼制出的各种成品油。但汽油、柴油等轻质油也可以从天然气及煤加氢和水煤气合成的方法获得。燃油可以概括地分为馏分油和含灰分油。馏分油基本上是不含灰的，只要在贮运过程中处置得当，不存在什么杂质，从炼油厂出来马上可以用，不需要再作什么处理。而含灰分油则有相当量的灰分，这种油在燃气轮机中使用前必须作相应处理，但在工业窑炉中使用一般可不预处理。燃油的主要种类有：汽油、煤油、柴油、重馏分油和重油。

将石油炼制成燃油的基本方法分为两种，即直接蒸馏法和裂解法。

直接蒸馏法是按石油中各组分的沸点不同，在常压下直接对石油加热（300～325℃左右）分馏，石油中各馏分按其沸点高低先后馏出。最先馏出的是沸点最低的馏分如汽油（沸点范围约 40～180℃)，然后依次为重汽油（沸点范围为 120～230℃)，煤油（沸点范围约 200～350℃）等，剩下沸点高的重质油则从分馏塔塔低排出，称之为常压重油。

裂解法就是使分子较大的烃类断裂分解成分子较小的烃类，以取得轻质石油产品。裂解法目的是为了增产轻质油、增加品种和提高质量，炼油厂还采用裂化的方法从某些重质油中生产出汽油、柴油以及一些高级车用汽油和航空汽油等。裂化的方法有多种，如热裂化、催化裂化等。经裂化分解，取出气体、汽油和润滑油后，残留下的是高沸点的缩合物，称裂化重油或裂化渣油。显然，裂化重油特性与所采用的裂化原料的性质、裂化深度和分馏情况有关。裂化所得燃油的粘度与相对密度均较普通直馏燃油大，且含有较多的固体杂质，它易于沉淀，堵塞管路及燃油预热器。与直馏油相比，裂化油较不易燃烧。

5.1.3 燃料油品物理和化学性能

燃料油品是一种复杂的混合物，它的物理和化学性能是组成油品的各类烃和非烃类相应活化性能的平均值。虽然燃料的活化性能不能确切地反映出它的化学组成，但粘度、闪点和凝固点等活化性能与其燃烧和使用有着很大影响，这里，对燃料油品的主要物理和化学性能作一介绍。

5.1.3.1 相对密度

燃料油品的相对密度 γ_4^t 是用 t℃时油的密度和4℃时水密度之比表示，即

$$\gamma_4^t = \gamma_4^{20} + K_\gamma(20 - t) \qquad (5\text{-}1)$$

式中 K_γ——温度修正系数，单位为1/℃；

γ_4^t，γ_4^{20}——分别是 t℃和20℃时油的密度与4℃时纯水密度比。

5.1.3.2 粘度

燃料油的粘度大小表征油的输送和雾化难易程度。粘度越大，流动性能越差，雾化效果也越差。表征粘度的方法一般有动力粘度 μ、运动粘度 ν、恩氏粘度°E 三种。运动粘度是液体的动力粘度与相同温度下的密度 ρ 之比，即

$$\nu = \mu/\rho \qquad (5\text{-}2)$$

式中 μ——动力粘度，单位为kg/（m·s）；

ν——运动粘度，单位为m^2/s。

恩氏粘度是用200ml温度为 t℃的燃油通过恩氏粘度计的标准容器，全部流出时间与同体积、20℃的蒸馏水由同一标准容器中流出时间之比，称为该油在 t℃时的恩氏粘度，用符号$°E_t$ 表示。它和运动粘度的关系为

$$\nu_t = 7.31°E_t - \frac{6.31}{°E_t} \qquad (5\text{-}3)$$

燃料油品的粘度与温度有关，它随着温度升高而降低。燃油的粘度是按下列油品顺序依次递增，即汽油、宽馏分，煤油、柴油以及重油。在压力较低时(1～2MPa)，压力对粘度也有影响，可以不计。但在压力较高时，粘度则随压力升高而变大。

5.1.3.3 凝固点和沸点

燃油油品存在的状态可有固态、液态和气态，因而有相应的凝固点和沸点。燃油由各种烃类的复杂混合物组成，它们由液态变为固态是逐渐进行的，并不具有一定的凝固点。当温度逐渐降低时，它并不立即凝固，而是变得愈来愈粘，直到完全丧失流动性为止。故**凝固点**是指油样在倾斜45°的试管中冷却，1min后油面能保持不变的温度。油的凝固点与它的组成有关。一般说重质油较高，轻质油较低。油的凝固点对油在低温下的流动性能有影响。在低温输送凝固点高的油时，应给予加热或采取必要的防冻措施。

燃料油也没有一个恒定的沸点，而只有一个温度范围，它的沸腾从某一温度开始，随着温度升高而连续进行。实际上石油蒸馏时，就是收集不同沸点的馏出物。低于200℃为汽油馏分，200℃～300℃为煤油馏分，270℃～350℃为柴油馏分，高于350℃为润滑油及重油。

5.1.3.4 比热容和热导率

燃料油的比热容与温度有关，燃料油在 t℃的比热容可用下式计算

$$c_{pt} = 1.737 + 0.0025t \tag{5-4}$$

一般，燃料油的热导率随温度升高而降低。对于运动粘度为 $2.0 \sim 13.5 \times 10^{-5} m^2/s$ 的油可用下式计算

$$\lambda_t = \lambda_{20} - k_\lambda(t - 20) \tag{5-5}$$

式中　λ_{20}——20℃时油的热导率，单位为 W/（m·℃），对高粘度的裂化渣油 $\lambda_{20} \approx 0.158$W/（m·℃），对低粘度的油 $\lambda_{20} \approx 0.145$W/（m·℃）；

k_λ——常数，对裂化渣油 $k_\lambda = 0.00018$，对直馏渣油，$k_\lambda = 0.00011$。

5.1.3.5 表面张力

表面张力是液体表面单位长度上，用来抵消液体表面面积增大的外拉力而呈现的内聚力，通常可以用双毛细管法测定。燃油表面张力取决于其化学成分和温度。燃油中含芳烃越多，含烷烃越少，其表面张力越大。各类燃料油的表面张力随温度的提高而降低。燃油温度在50～110℃内，油的表面张力 σ 为0.025～0.034N/m。

5.1.3.6 热值

热值是燃料最重要的性质，是指单位质量或体积的燃料完全燃烧所放出的热量。由于油的碳氢含量远较煤为多，因此油的热值也远较煤为高。一般，油质越重，相对含氢量越少，热值也越低。因此，汽油热值要高一些，而重油的热值则要低一些。和固体燃料一样，液体燃料的热值可用氧弹量热仪实测或根据元素分析用门捷列夫公式计算。通常燃油的热值为38.5～44 MJ/kg，例如，零号柴油的热值是42.70～42.96 MJ/kg 。

5.1.3.7 闪点

闪点是指燃料处于此温度时，在其液面上方用小的明焰去引燃会出现闪火，但不会着火。闪点要比自燃温度低得多。它是有关燃油着火和防止火灾的一项主要技术指标。闪点越低，火灾的危险性越大。燃油的闪点与其组成有密切关系。只要含有少量相对分子质量小的轻质组分就会使其闪点显著降低。油的沸点越低，闪点也越低；压力升高，闪点也升高。典型油品种的闪点是：汽油－43～－45℃，轻柴油74～85℃，直馏重油135～237℃，裂解渣油185～243℃。

5.1.3.8 燃点

燃点是当燃油加热到此温度后，已汽化的油汽遇到明火能着火持续燃烧

(不少于 5s) 的最低温度。燃点一般要高于闪点 10～30℃ (或更多)。闪点与燃点都是确定燃油中轻质油含量的一种间接方法。轻质油少，则闪点与燃点就高，防火安全性好。典型油品种的燃点为：汽油 220～260℃，轻柴油 250～280℃，直馏重油 270～340℃。

5.1.3.9 残碳率

这是燃用油品的一个很重要指标。残碳率是燃油在隔绝空气的条件下加热，蒸发出油蒸气后所剩下的固体碳素（以质量百分比表示）。残碳率高，则火焰黑度高，火焰辐射能力强，但残碳率高的燃油在燃烧时易析出大量固体碳粒而难以燃烧完全，此外还易在喷嘴出口处造成雾化不良，引起积炭、结焦，影响正常燃烧过程。重柴油残碳率不大于 0.5%～1.5%，重油的残碳率较高，一般为 10%左右。

5.1.4 浆体燃料的主要技术特性

浆体燃料主要是指从 20 世纪 70 年代石油危机中发展起来的一种新型低污染代油燃料——煤浆。它既保持某些煤的特性，又具有石油一样的流动性和稳定性。不同的煤浆产品是根据煤与不同流体的混合来命名，主要有：油煤浆 (COM)、煤油水浆 (COW)、水煤浆 (CWS) 和煤-甲醇混合物 (CMM) 等。煤浆燃料除了具有煤和石油的某些特性外，还具有一些自身的特性。

5.1.4.1 煤浆的质量分数

煤浆质量分数是煤浆的基本性质之一，它影响着煤浆的流变性、热力性、稳定性和燃烧性。煤浆的浓度采用质量分数 w_m 来表示，即

$$w_m = \frac{m_c}{m_c + m_l} \tag{5-6}$$

式中 m_c 和 m_l——分别是煤浆中颗粒和液体的质量，单位为 kg。

如已知煤浆的密度为 ρ_m 时，可用密度比来表示，即

$$C_m = \frac{\rho_m - \rho_l \rho_c}{\rho_c - \rho_l \rho_m} \tag{5-7}$$

式中 ρ_m、ρ_c 和 ρ_l——分别是煤浆、颗粒和液体的密度，单位为 kg/m^3。

5.1.4.2 煤浆的密度

煤浆的密度较准确的测量方法是采用相对密度瓶，则煤浆密度可用下式计算

$$\rho_m = \frac{m_m}{V} \tag{5-8}$$

式中 m_m——煤浆的质量，单位为 kg；

V——煤浆的体积，单位为 m^3。

5.1.4.3 煤浆的粘度

煤浆粘度是表征煤浆特性的重要参数（图 5-1）。它随剪切速率的增大而降低，随着煤浆浓度的提高而增大，而煤浆的 pH 值对粘度也会产生较大的影响。流体的粘度可用下式表示：

$$\tau = \tau_0 + \mu\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)^n \tag{5-9}$$

式中 τ_0——初始切应力，单位为 $\mathrm{N/m^2}$；

μ——动力粘度系数，单位为 kg/（m·s）；

$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}$——速度梯度，单位为 1/s。

当 $\tau_0=0$，$n=1$ 时流体是牛顿流体；当 $\tau_0=0$，$n<1$ 时流体是拟塑性流体；当 $\tau_0=0$，$n>1$ 时流体是胀塑性流体；当 $\tau_0\neq0$，$n=1$ 时流体为宾汉流体；当 $\tau_0\neq0$，$n<1$ 时流体为屈服-拟塑性流体；当 $\tau_0\neq0$，$n>1$ 时流体为屈服-胀塑性流体 。后四种流体又称为**非牛顿流体**。在流体中加入固体颗粒变为悬浮液、颗粒的存在增加了悬浮液的粘度，在很多情况下使悬浮液具有非牛顿流体的特性。在评定煤浆流动时，往往简化为用表观粘度 μ_0 来表示，这就可以变为牛顿流体一样的表达式了，为在工程上应用带来方便，即

$$\mu_0 = \frac{\tau_w}{\left(\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}y}\right)} \tag{5-10}$$

式中 τ_w——壁面处的切应力，单位为 $\mathrm{N/m^2}$。

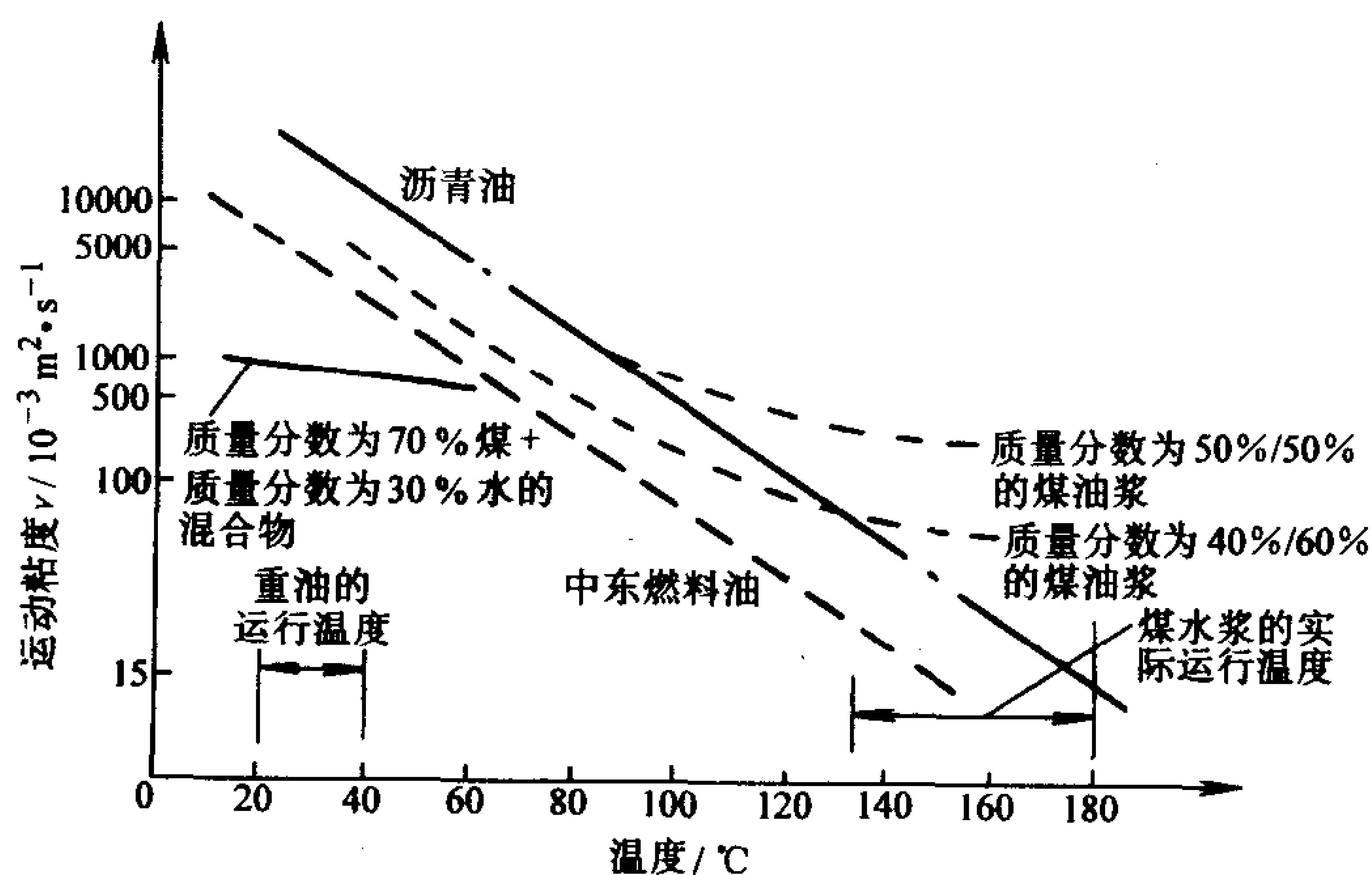


图 5-1 煤浆和重油的典型粘度范围

5.1.4.4 煤浆的比定压热容和热导率

煤浆的比热容可以由各组成成分的比热容来确定，可用下式计算

$$c_{pm} = c_{pm}w_c + c_{pl}(1 - w_c) \tag{5-11}$$

式中 c_{pm}、c_{pc}和 c_{pl}——分别是煤浆、煤和液体的比定压热容，单位为 J/ (kg·K)。

根据沃斯泊（F.J.Wasp）的建议，两相流体煤浆的热导率 λ_m 可用下式计算

$$\lambda_m = \lambda_c \frac{2\lambda_l + \lambda_c - \frac{2c_{pm}}{100}(\lambda_l - \lambda_c)}{2\lambda_l + \lambda_c - \frac{2c_{pm}}{100}(\lambda_l - \lambda_c)} \tag{5-12}$$

式中 λ_c，λ_l——热导率，单位为 W/m·℃。

5.1.4.5 煤浆的流变性

煤浆的**流变性**直接关系到煤浆的雾化和燃烧质量。研究结果表明，煤浆的流变特性主要与添加剂的种类和过程有关，而与煤种关系不大。绝大部分试验呈现为塑性应力，在大于 $10s^{-1}$剪切下，各种流变特性都被观察到有：牛顿型、宾汉塑性型，假塑性（拟塑性）流和凝固流。

5.1.4.6 煤浆的稳定性

煤浆的**稳定性**，即是煤浆中的煤颗粒由于重力的作用而发生沉淀的难易程度。稳定性差的煤浆会因为颗粒沉淀引起煤浆浓度空间分布不均，以及出现硬沉淀而难于处理。煤浆的稳定性主要取决于煤的密度、尺寸、浓度、表面特性、表面活性和形态。水煤浆是典型的聚合稳定液。由于互相的斥力互相之间不附着，在重力条件下会出现分层，大颗粒下沉，细颗粒在上部，最后形成硬沉淀等现象。一般大型重力制浆的水煤浆其稳定性要求为 1～3 个硬沉淀。

5.2 液体燃料的燃烧过程概述

5.2.1 液体燃料燃烧的基本过程

液体燃料燃烧过程由液体燃料雾化、燃料液滴的汽化和蒸发、燃料与空气的混合和燃料液滴燃烧四个分过程组成。前三者是物理过程，后者却是化学过程。宏观而言，这些过程的进行各有先后，但又相互影响，交错重叠。

液体燃烧的**雾化过程**是液体燃料燃烧的前提，此过程可利用雾化喷嘴来完成。液体燃料的雾滴状态是加速汽化不可缺少的，雾滴的直径一般由数十至数百微米。计算表明，雾滴越细则雾滴数越多，一定体积燃料所具有的表面积也越大。实验证明，单个燃料液滴寿命（即汽化过程所经历的时间）与其直径的平方成正比。液滴粒径减少时气化所需时间可缩短，燃烧速度可以大大加快。

液体燃料**汽化或蒸发过程**是液体燃料燃烧的必经阶段。由于燃料着火温度往往高于液体燃料沸点，因此至燃烧反应之前必然存在汽化过程。使燃料油变成气态或使浆体燃料变成气态或固态。只有完成了汽化过程，才能使燃料与空气中的氧最为有效地接触，并最终完成燃料与空气的混合过程。轻质液体燃料的汽化是纯物理过程，重质液体燃料的汽化包括化学裂解过程，浆体燃料的汽化包括液体的蒸发和煤粒的挥发分析出。

混合过程包括液体燃料液滴与空气的混合、燃油蒸气与空气的混合及煤粒的挥发分与空气的混合。混合过程速度与喷嘴的特性、进气方式和燃烧室内湍流度等因素有关。

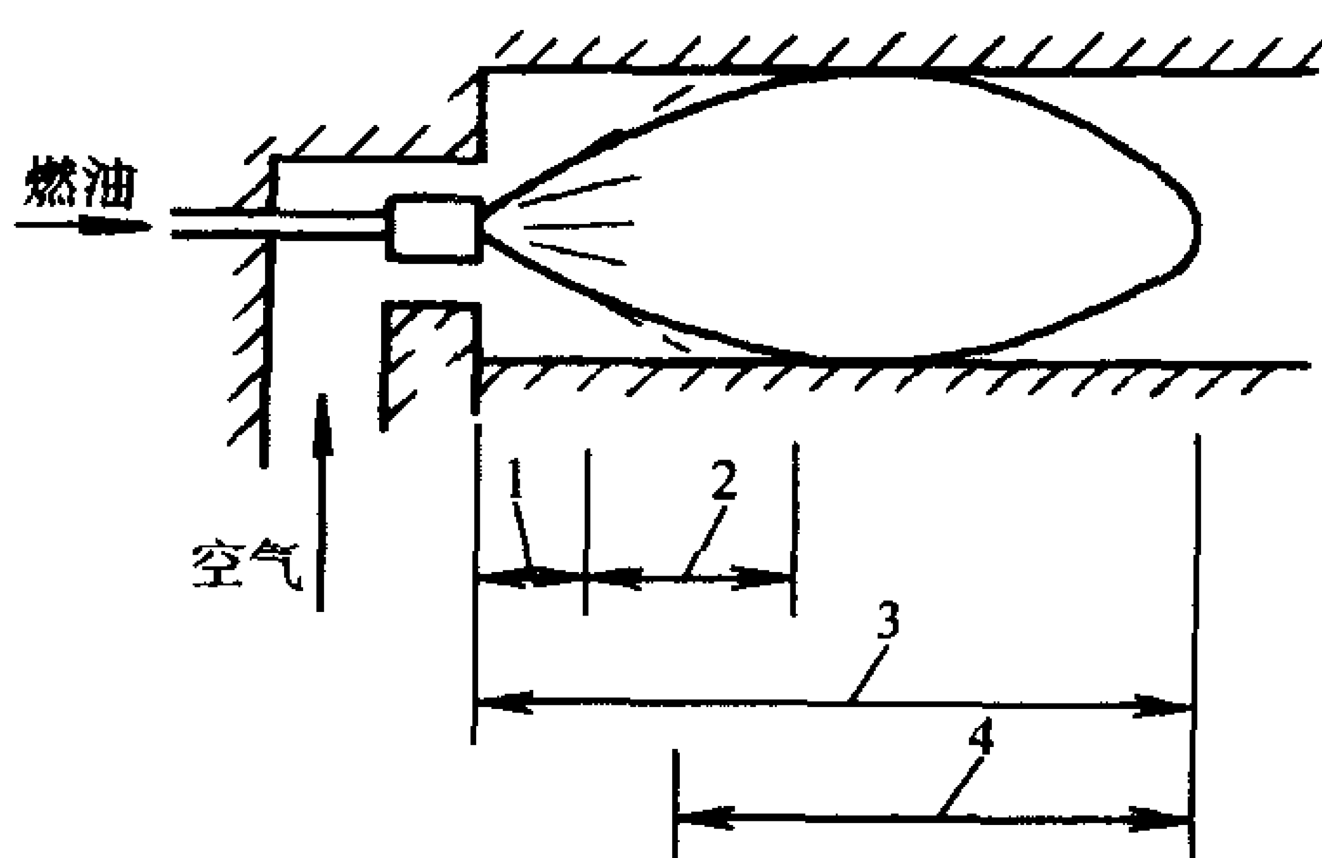


图 5-2　液体燃料燃烧过程示意图
1—雾化过程　2—蒸发过程
3—混合过程　4—燃烧过程

图 5-2 给出了液体燃料燃烧示意图。图 5-2 表明，液体的雾化在喷嘴出口下游的短距离内完成，紧接着是燃料液滴的受热和蒸发燃料与空气的混合，可以认为燃油从喷嘴雾化时，即进行燃料液滴和空气的混合。由图可见，蒸发过程结束之后，燃料和空气的混合仍要经历一段时间，因此火焰拖得较长。显然，为了强化燃烧、缩短火焰长度，必须设法加快混合过程。

5.2.2　液体燃料的燃烧特点

5.2.2.1　燃料油的燃烧特点

燃料油燃烧不同于煤粉的燃烧。燃料油在着火前实际上已先蒸发了，在燃料表面形成一层燃油蒸气。燃料油的燃烧是可看成燃油蒸气和空气的燃烧，一种气态物质的均相燃烧过程。但对于重质油而言，燃料油燃烧并非严格意义的纯气体化学反应。因为油气会进行热分解，在一定条件下，分解成固体碳黑。因此可能同时进行气-气，气-固两相反应，若氧气不足或温度不够高，碳黑未燃完而带走，则形成黑烟，一般碳黑的直径只有 0.01～0.2μm，即比油滴小几万倍至几千倍。

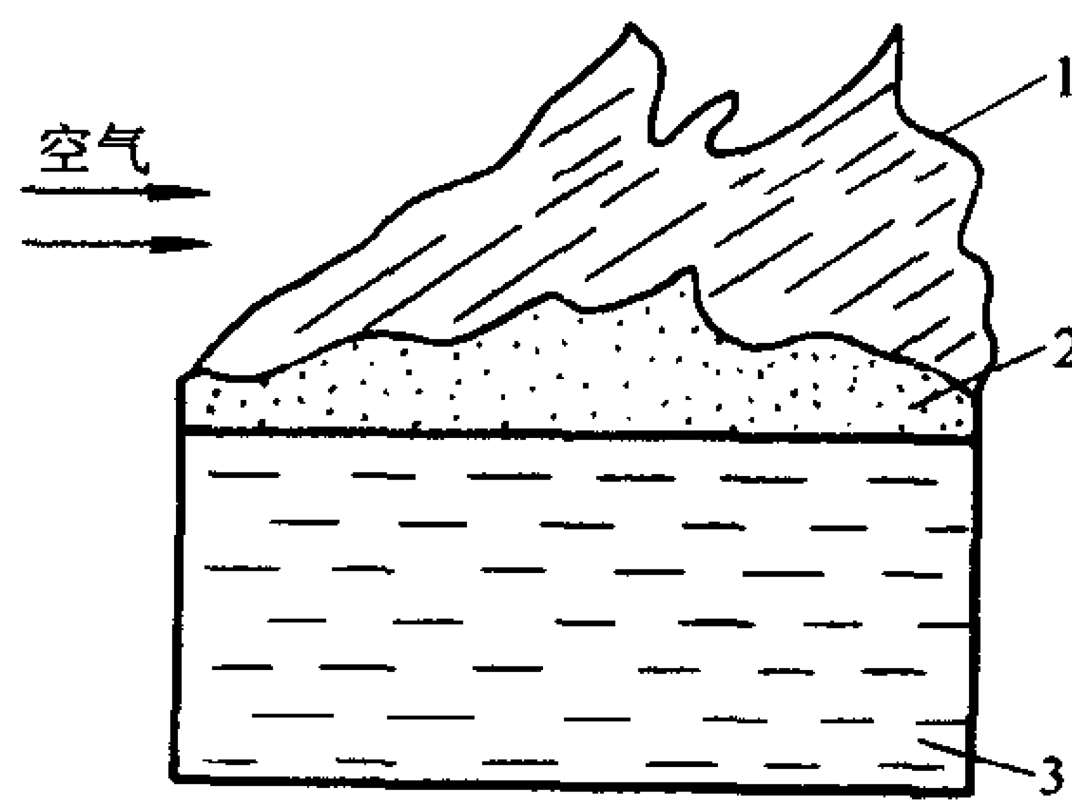


图 5-3　液体燃料自由表面上的燃烧
1—火焰　2—燃油蒸气　3—液体燃料

图 5-3 所示为液体燃料在其液面上的燃烧情况（即所谓液面燃烧）。由于液体燃料的蒸发在其表面上产生一层蒸气，这些燃油蒸气与空气混合并被加热着

火燃烧形成火焰。液体表面从火焰中吸收热量，促使其蒸发大大加快，提供更多的燃料蒸气，使燃烧更加迅速。当火焰与液体表面间热交换达到稳定时，即建立了稳定状态，此时燃料的蒸发速度与燃烧速度相等，所以液体燃料的燃烧速度完全取决于液体自其表面蒸发的速度。因此，增强燃料的蒸发过程就可强化燃烧。

5.2.2.2 乳化油的燃烧特点

所谓**乳化**是指在某液体中把不能与其混合的其他液体以微粒状态均匀地分散存在。乳化油与纯油相比，在燃烧过程中具有二次雾化、减少碳黑析出和防爆性好等特点。

乳化油在燃烧过程中产生二次雾化是因为乳化燃料雾化炬中的分散油滴绝大部分是油包水型颗粒，油滴直径大多是 50～150μm，其中水珠直径约 2～5μm，所以一个油滴内有多个水珠，并均匀地分布在油滴内。在高温环境下，靠近液滴表面的水珠最先被加热、汽化，使油滴膨胀变形，水气在克服油的表面张力以后，将冲破油膜喷出，同时油膜被爆破。离表面较远的水珠，则由于包围的油膜较厚，需要克服更大的附加压力后，油膜才会爆破。温度越高，油膜爆破越激烈。因油膜爆破引起微滴从大滴表面崩出的现象称为**二次雾化**。二次雾化后的油滴大多在 15μm 以下。由于二次雾化，使油滴进一步细化，增加了油滴群总表面积，提高了雾化质量，加速了蒸发过程。此外，二次雾化能促进油雾与空气的强烈混合，加速了燃烧过程。

乳化油在燃烧过程中减少碳黑的机理是乳化燃烧的二次雾化，使油滴细化，促进了油雾与空气的强烈混合，使燃烧更为完全，减少了碳黑的生成。此外，由于炉内水蒸气含量增加，产生的碳黑与水分子接触的机会增多，在高温下水分子与赤热碳黑发生水煤气反应而形成可燃气体，从而减少了烟气中碳黑含量，减少了对大气的污染。乳化油有利于增加油品的防爆性。因为与纯油燃烧相比，乳化油的火焰传播速度有所降低，爆炸界限下限有所提高，会部分地抑制化学反应的产生及发展，说明乳化油比一般燃油的贮存安全。但需要指出的是乳化油的掺水率应适量，因为在燃烧过程乳化油中水分的蒸发也消耗了大量热量，在乳化油中过多掺水反而使燃烧效率降低。

5.2.2.3 浆体燃料的燃烧特点

常见的浆体燃料主要指油煤浆和水煤浆。

1. 油煤浆的燃烧特点

油煤浆的燃烧特性同时具有重油和煤粉燃烧的某些特点。在油煤浆的着火阶段与重油相似，均包括预热着火和继续蒸发形成扩散火矩等阶段；但油煤浆燃烧的后期与煤粉燃烧更接近，包括挥发分析出和焦炭燃烧等阶段。燃烧实验表明，油煤浆总的燃尽时间比重油长，较煤粉短。与重油燃烧相比，重油燃烧

主要属气相反应，而油煤浆燃烧存在气-气相和气-固两相反应。其中，气-固两相反应在油煤浆总燃尽时间中占 60% 以上，而且在火炬燃烧中重油雾滴在气流中的扩散要比油煤浆快，因此重油燃烧燃尽时间短于油煤浆。而与煤粉燃烧相比，油煤浆中含有油的成分，油蒸发和着火温度均比煤粉挥发分析出和着火温度低；油煤浆雾滴中的煤粒均被高温的油气扩散火焰包围，这就加速了焦炭的着火；油煤浆中可挥发物含量和含氢量均较煤粉高，因而也加速了油煤浆的燃烧速度。因此油煤浆的燃烧燃尽时间短于煤粉。

对于在油煤浆中掺水的燃烧，研究表明，掺 2.5%（质量分数）水分的油煤浆滴与油煤浆的燃烧速度基本接近，而掺水 10%（质量分数）的油煤浆滴燃烧速度有明显增加，而且在高炉温下这种水分促进作用更显著。因为，在油煤浆中掺入适量水分后，在燃烧时因水分存在而引起二次雾化，造成浆滴爆裂程度加剧，增大了反应表面积，减少了残碳量。

2. 水煤浆的燃烧特点

水煤浆与一般煤粉和油燃烧相比都有明显的差别。

首先，水煤浆的着火温度要高于油的着火温度，但低于煤粉的着火温度。因为，水煤浆的着火是建立在煤浆中的挥发分析出基础上，而油的着火只需油滴的蒸发和汽化，煤的挥发分析出温度明显高于油滴的蒸发和汽化温度，因此水煤浆着火温度要高于油；但由于水煤浆滴在水分蒸发后形成多孔结构干煤粒的比表面积很大，致使析出挥发分速度和数量要比普通煤粉大，因此水煤浆比普通粉更易着火，但随浆滴直径减少，热力着火温度略有提高。

其次，水煤浆中含有 30%～40% 的水分，在着火前必须有一个水分蒸发过程，致使水煤浆的着火热要明显高于油和煤粉，研究表明水煤浆的着火热大约比同种煤粉增加 66%～87%。

再次，水煤浆以喷雾方式进入燃烧区域，为达到良好的雾化，出口速度往往高达 200m/s 左右，而煤粉则以一次风混合带入，速度较低，一般为 20～30 m/s。水煤浆雾炬本身具有很高的动量，计算表明，其动量可以与整个一、二次风的动量之和相当。因此水煤浆喷雾不仅达到一定细度的煤浆雾炬，还将对整个燃烧器区域和燃烧室流场的组织产生巨大的影响。

最后，水煤浆雾滴中含有的水分会在高炉温下发生爆裂现象从而增大反应的比表面积，促进水煤浆燃烧；但水煤浆雾滴中的煤粉颗粒也会出现熔融结团现象，这对于燃烧会产生不利影响。研究表明，粘结性强的烟煤浆滴蒸发时易发生结团和爆裂，反之，粘结性弱的褐煤则不易发生结团和爆裂。而且，在高温下煤浆中蒸发的水蒸气会和煤浆中的煤发生气化反应，对煤浆的燃烧会起到一定的促进作用。

5.2.3 常见喷雾燃烧系统

常见的喷雾燃烧系统有燃气轮机燃烧系统、燃油工业炉燃烧系统和发动机燃烧系统等。

5.2.3.1 燃气轮机燃烧系统

图 5-4 为燃气轮机的基本循环线路图。空气压缩和燃气涡轮在同一转轴上。空气在压缩机内压缩，压力升高，在其中膨胀并对涡轮做功。涡轮发出的功率用于驱动压气机。稳定工作时，涡轮输出功率等于压缩机消耗功率，于是转速恒定不变。离开燃气涡轮的燃烧产物，仍具有一定的压力和温度。因此可在动力涡轮中进一步膨胀做功，使动力涡轮发出所需功率，用于驱动发电机、螺旋桨或产生喷气推力。燃气从动力涡轮流出，进入热交换器，把剩余的热量传给压缩空气，以便提高进入燃烧室的空气温度。可见，图中的热交换相当于余热回收装置，有利于提高燃气轮机的热效率。

5.2.3.2 燃油工业炉燃烧系统

工业炉中采用液体燃料，运行操作方便，对环境污染小，但燃料价格较高。工业炉使用的液体燃料有柴油、原油和重油，但大多数是使用重油。我国原油含蜡多，粘度大，重油的凝固点一般都在 30℃ 以上。也就是说，常温下大多数重油处于凝固状态。为了增压和输送，并改善雾化性能，使用时应将重油预热到 90～120℃。重油属宽馏分燃料，其中的各种碳氢化合物具有不同的沸点。喷入炉膛的油滴，温度逐渐升高，低沸点成分首先蒸发，剩余的液滴中高沸点成分越来越多。于是油珠的温度越来越高。当达到燃油的裂解温度（一般高于 600K）时，油珠裂解，生成较大的碳粒。所以与通常的轻油燃烧相比较，燃烧重油时，碳黑的生成更为突出。此外，燃油蒸气在高温缺氧的条件下，也会裂解，生成较为细小的碳粒。一般地说，如果在炉膛的后半部能够保持足够的高温和充足的空气，则已生成的碳粒可进一步烧掉。否则排到大气中形成黑烟，成为污染源。因此在油炉设计时，一方面应保证重油雾化良好，避免液态油珠的裂解。为此重油雾化多采用气动喷嘴，其雾化介质，可根据具体情况选用蒸汽或空气。另一方面，要适当分配进入炉膛的空气，保护喷入炉内的油雾在燃烧前期和后期均能获得足够的空气，能与燃油良好混合。因此合理选用或设计调风器十分重要。图 5-5 是高压雾化喷嘴燃烧器。

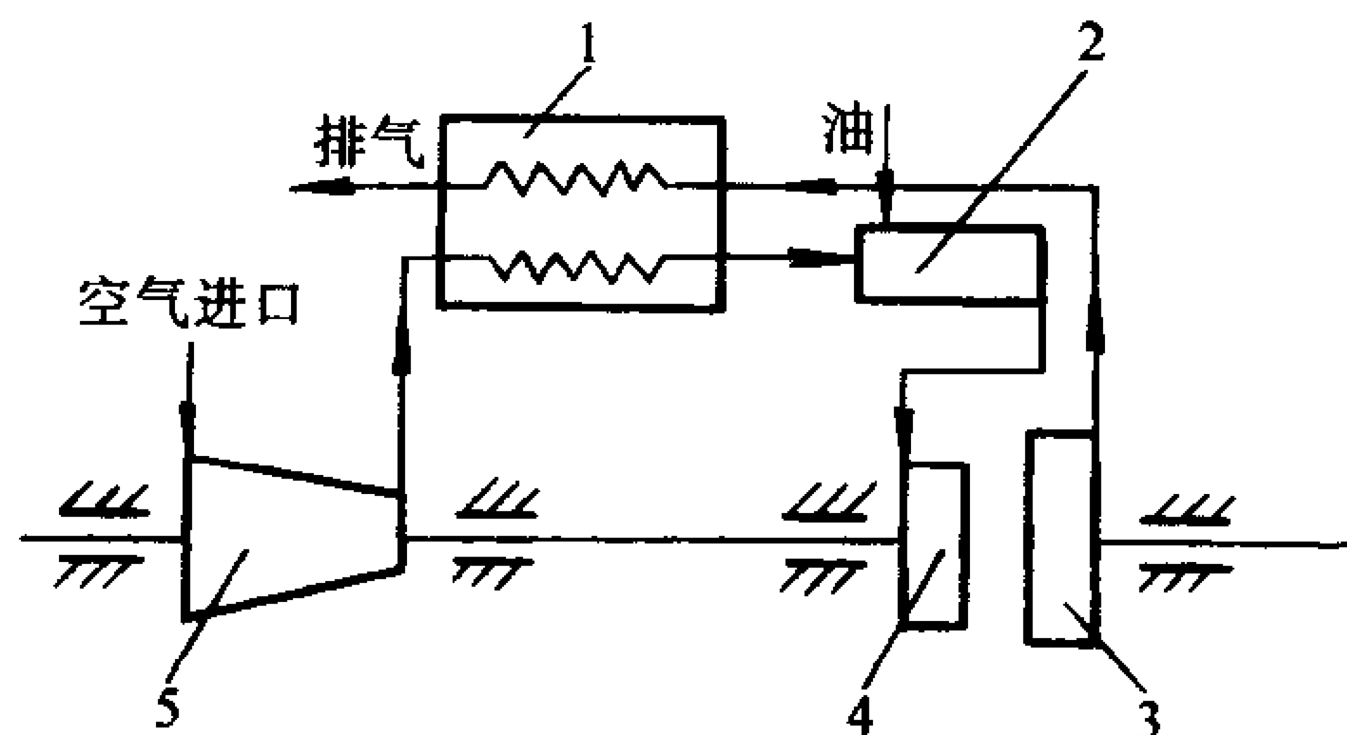


图 5-4 燃气轮机循环图
1—热交换器 2—燃烧室 3—动力涡轮
4—燃气涡轮 5—压缩机

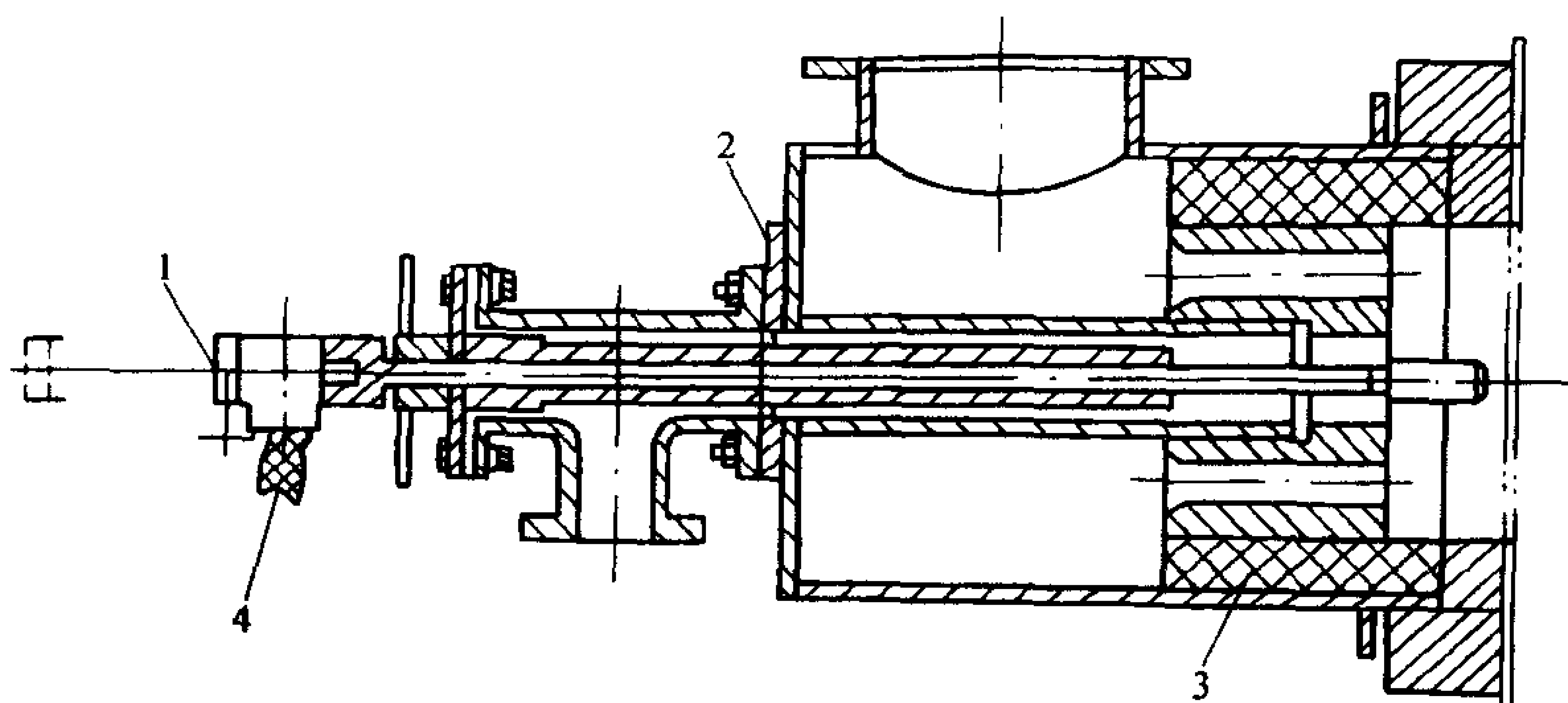


图 5-5　是高压雾化喷嘴燃烧器

1—雾化器　2—观察孔　3—耐火衬里　4—软管

福特（FORD）公司开发的系统如图 5-6 所示。它采用深碗形燃烧室，大收口燃烧室使挤气面积增加，这就使燃烧室内的挤压涡流较强，挤气量多，从而缩短火焰传播距离。它的切向进气产生较强的进气涡流，进气涡流与挤压涡流共同组织燃烧室内复合涡流，大大促进了湍流燃烧，提高了燃烧速度。在压缩过程中将燃油喷入气缸内，由于喷嘴和火花塞成 V 形布置，而且喷嘴口距火花塞很近，加上燃烧室内挤流对燃料喷雾的影响，都有利于分层进气实现，在火花塞周围形成贫的混合气。在上死点前火花塞点燃其附近的富混合气后，在气流作用下火焰前锋迅速向周围的贫混合气扩散传播。整个燃烧过程的进展，取决于火焰的传播速度及燃烧室内混合气的总浓度。负荷调节是依靠改变喷嘴供油量来实现。在小负荷下喷油量很少，为了避免燃料过分扩散，燃料喷射几乎与点火同时进行，以保证在火花塞电极间隙处有较富的混合气；在大负荷下，喷油量增多，为了保证燃料有足够的蒸发、扩散时间，必须相应加大喷油提前角。

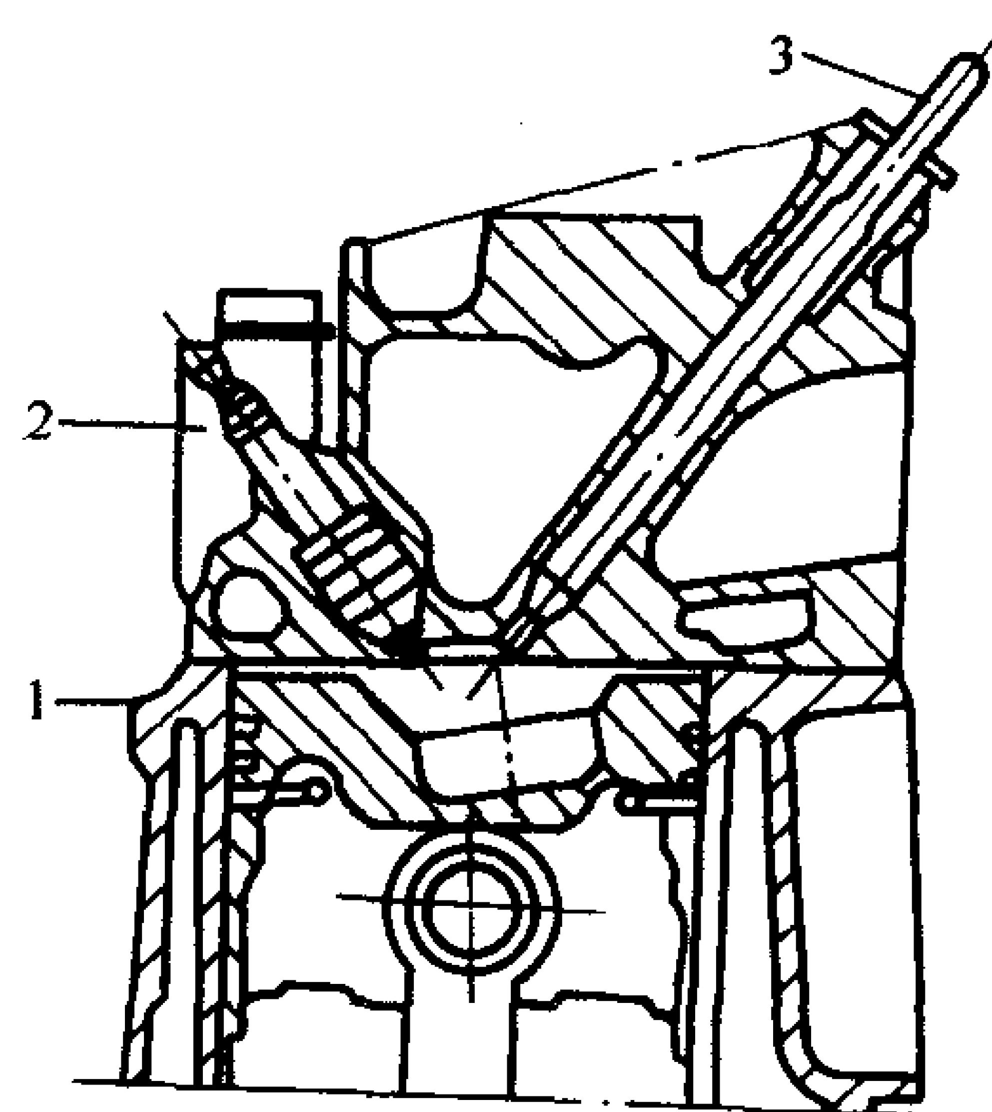


图 5-6　内燃机燃烧系统

1—燃烧室　2—火花塞　3—喷油器

5.3　液体燃料的雾化理论及技术

液体燃料的**雾化**是液体燃料喷雾燃烧过程的第一步。液体燃料雾化能增加燃料的比表面积、加速燃料的蒸发气化和有利于燃料与空气的混合，从而保证燃料迅速而完全的燃烧。因此雾化质量的好坏对液体燃料的燃烧过程起着决定性作用。

5.3.1 雾化过程及机理

雾化过程就是把液体燃料碎裂成细小液滴群的过程。雾化过程是一极为复杂的物理过程，它与流体的湍流扩散、液滴穿越气体介质时所受到的空气阻力等因素有关。研究表明，液体燃料射流与周围的气体间的相对速度和雾化喷嘴前后的压力差是影响雾化过程的重要参数。压力差越大，相对速度越大，雾化过程进行得越快，液滴群尺寸也就越细。根据雾化理论，雾化过程可分为以下几个阶段：液体由喷嘴流出形成液体柱或液膜；由于液体射流本身的初始湍流以及周围气体对射流的作用（脉动、摩擦等），使液体表面产生波动、褶皱，并最终分离为液体碎片或细丝；在表面张力的作用下，液体碎片或细丝收缩成球形液滴；在气动力作用下，大液滴进一步碎裂。

从液体燃料分离出液滴是雾化的第一步，液滴分离的基本原理是，液体表面不断增大，直到它变得不稳定并破碎（图 5-7）。液滴从液体产生的过程，依赖于液体在雾化喷嘴中的流动性质（即是层流还是湍流）、给液体加入能量的途径、液体的物理性质以及周围大气的性质。喷嘴形式不同液滴分离的机理也不相同。压力式喷嘴是利用喷嘴进出口压差实现液滴从液体射流中分离；旋转式喷嘴是利用喷嘴进出压差和旋转离心力使液膜失稳而分离出液滴；气动式喷嘴则是利用空气和蒸汽作雾化介质使液滴从液体燃料中分离。

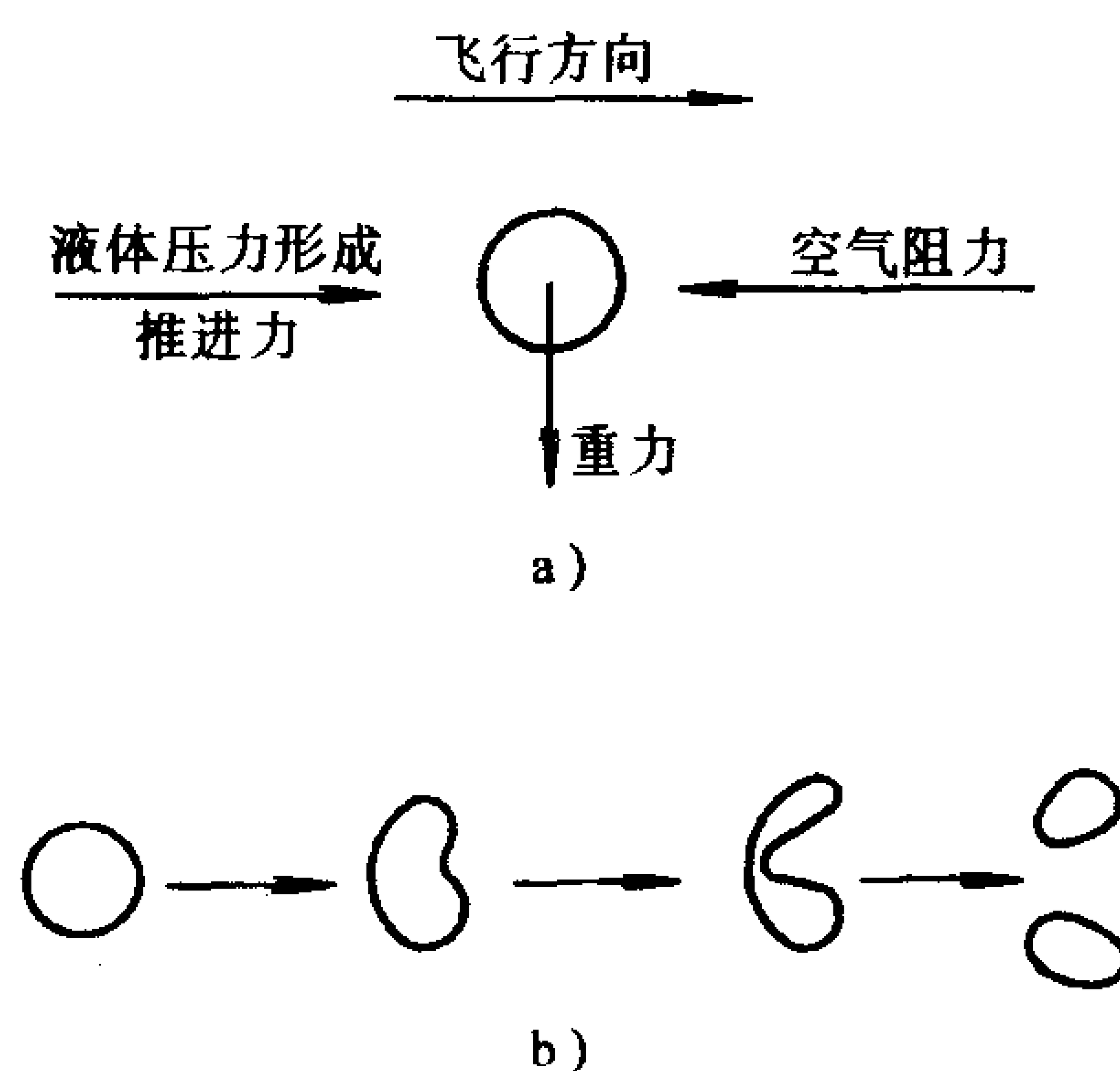


图 5-7 液滴的分裂过程

然而液滴在气体介质中飞行时将受到两种力的作用：一是外力，它是由液体压力形成的向前推进力、气体的阻力和液滴本身的重力所组成。一般因液滴质量较小，重力往往可略去不计；二是内力，有内摩擦力（宏观的表现是粘度）和表面张力，这两种力都将液滴维持原状。当液滴直径较大且飞行较快时，外力大于内力，液滴发生变形。因外力沿液滴周围分布是不均匀的，故变形首先从液滴被压扁开始，这样液滴就有可能被分离成小液，如分裂出来的小液滴所受到的力仍然是外力大于内力，则还可继续分裂下去。随着分裂过程的进行，液滴直径不断减小，质量和表面积也就不断减少，这就意味着外力不断减小而内力（表面张力）不断增加。最后内外力达到平衡时雾化过程就停止了。

液滴的变形和碎裂的程度取决于作用在液滴上的力和形成滴的液体的表面张力之间的比值，此值常用维泊（Weber）数（破裂准则）表示。其定义为

$$We = \frac{作用于液滴表面的外力}{液滴内力} \approx \frac{\rho_g \Delta u^2}{\sigma / d_l} \tag{5-13}$$

则

$$We = \frac{\rho_g d_l \Delta u^2}{\sigma} \tag{5-14}$$

式中　ρ_g——气体密度，单位为 kg/m^3；

Δu——气液两相间的相对速度，单位为 m/s；

σ——液体表面张力，单位为 N/m；

d_l——液滴的直径，单位为 m。

实验表明，We 数增大，液滴碎裂的可能性增加。对于油滴，当 $We > 14$ 时，油珠变形严重，以致碎裂。式（5-13）表明，燃烧室中的压力增高、相对速度增加以及液体的表面张力系数减小，均对雾化过程有利。这个结论与实验结果一致。

根据雾化过程和机理的分析可以看出，在工程中强化液体燃料雾化的主要方法有：第一，提高液体燃料的喷射压力，压力越高，雾化得越细。第二，降低液体燃料的粘度与表面张力，如提高燃油的温度可降低燃油的粘度与其表面张力。第三，提高液滴对空气的相对速度。而且增强液体本身的湍流扰动也可提高雾化效果。

5.3.2　雾化方式和喷嘴

根据雾化的机理不同，工程上常见的雾化方式有压力式、旋转式和气动式（图 5-8），前两种雾化方式有时又被合称为机械式。

5.3.2.1　压力式雾化喷嘴

压力式雾化喷嘴又称离心式机械雾化器。它可以使用在航空喷气发动机，燃气轮机以及锅炉和其他工业窑炉上。根据使用的对象、容量以及其他具体情况，这种喷嘴可以采用不同的结构形式和使用压力范围（表 5-1），但是它们基本工作原理是相同的。

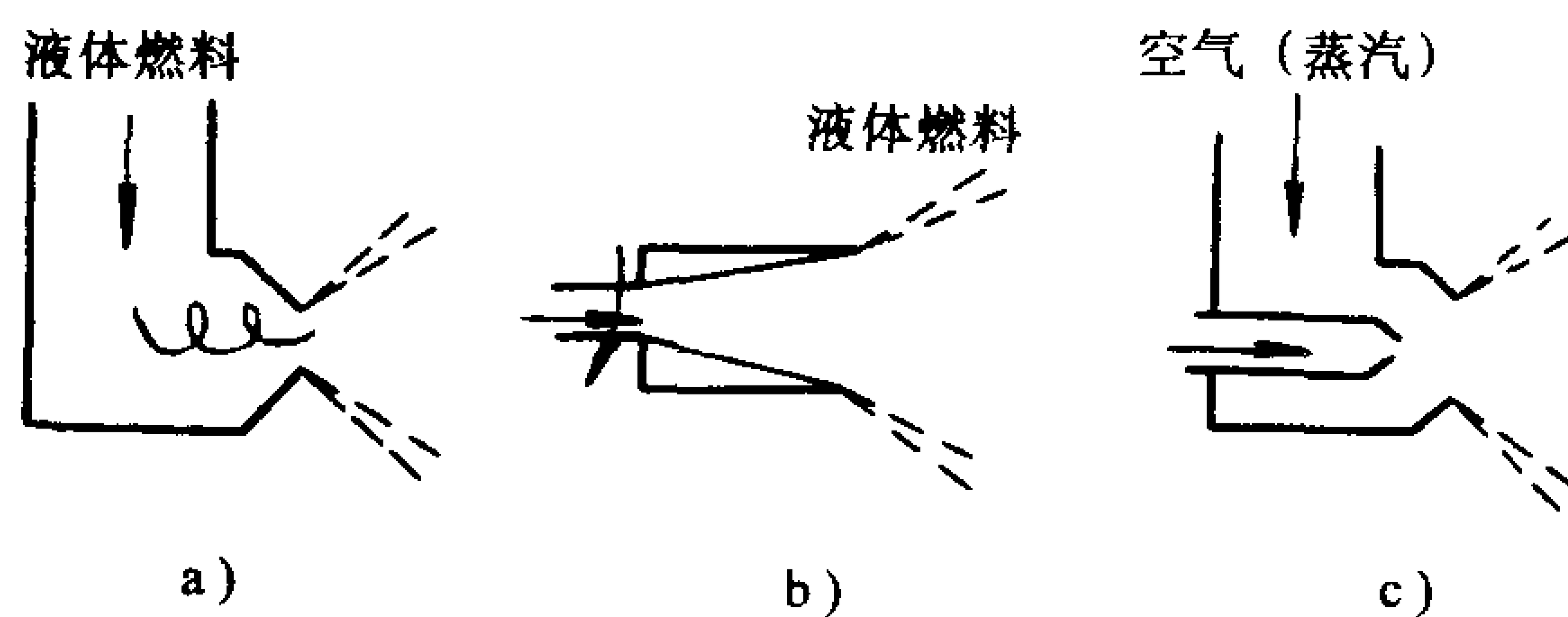


图 5-8　雾化方法示意图
a) 压力式　b) 旋转式　c) 气动式

表 5-1　压力或雾化喷嘴使用压力范围

	工业炉、锅炉	燃气轮机	柴油机	航空发动机
压力范围/MPa	2～3.5	5～8	15～30	100

这种雾化喷嘴根据其工作范围与结构特点可以大体分为简单离心式雾化喷

嘴和可调节离心式雾化喷嘴。压力式雾化喷嘴的**工作原理**是：液体燃料在一定压力差作用下沿切向孔（或槽）进入喷嘴旋流室，在其中产生高速旋转获得转动量，这个旋转动量可以保持到喷嘴出口。当燃油流出孔口时，壁面约束突然消失，于是在离心力作用下射流迅速扩展，从而雾化成许多小液滴。离心喷嘴与旋转空气射流相配合，可以获得良好的混合效果，因此在工程上广为应用。

图 5-9 所示是简单离心式雾化喷嘴的**基本结构**。它主要由雾化片 1、旋流片 2 和分流片 3 组成。液体燃料经过第一个分配器被分割成几股小液流，由背面的环形槽进入第二个旋流片的三个小孔，再由切向槽进入中间的大孔，在大孔中产生旋转运行。这个大孔称为旋涡室。最后油从第三个雾化片的中间小孔喷出。在有些喷嘴上，为了简化结构，通常将第二、第三两个雾化片合在一起，不过分开的制造较为方便。在低喷液量时，喷射压差大大下降，使喷出的液体燃料流速也大大降低，这将导致雾化质量变坏。采用可调节离心式雾化喷嘴就可避免这一问题。图 5-10 给出的中间回油式离心式机械雾化喷嘴是可调节离心式雾化喷嘴的一种。它在低油量时使部分液体燃料回至系统中，而不喷至燃烧室空间。因此在喷嘴内始终能保持较高的喷射压差和流速，从而保证了雾化质量。

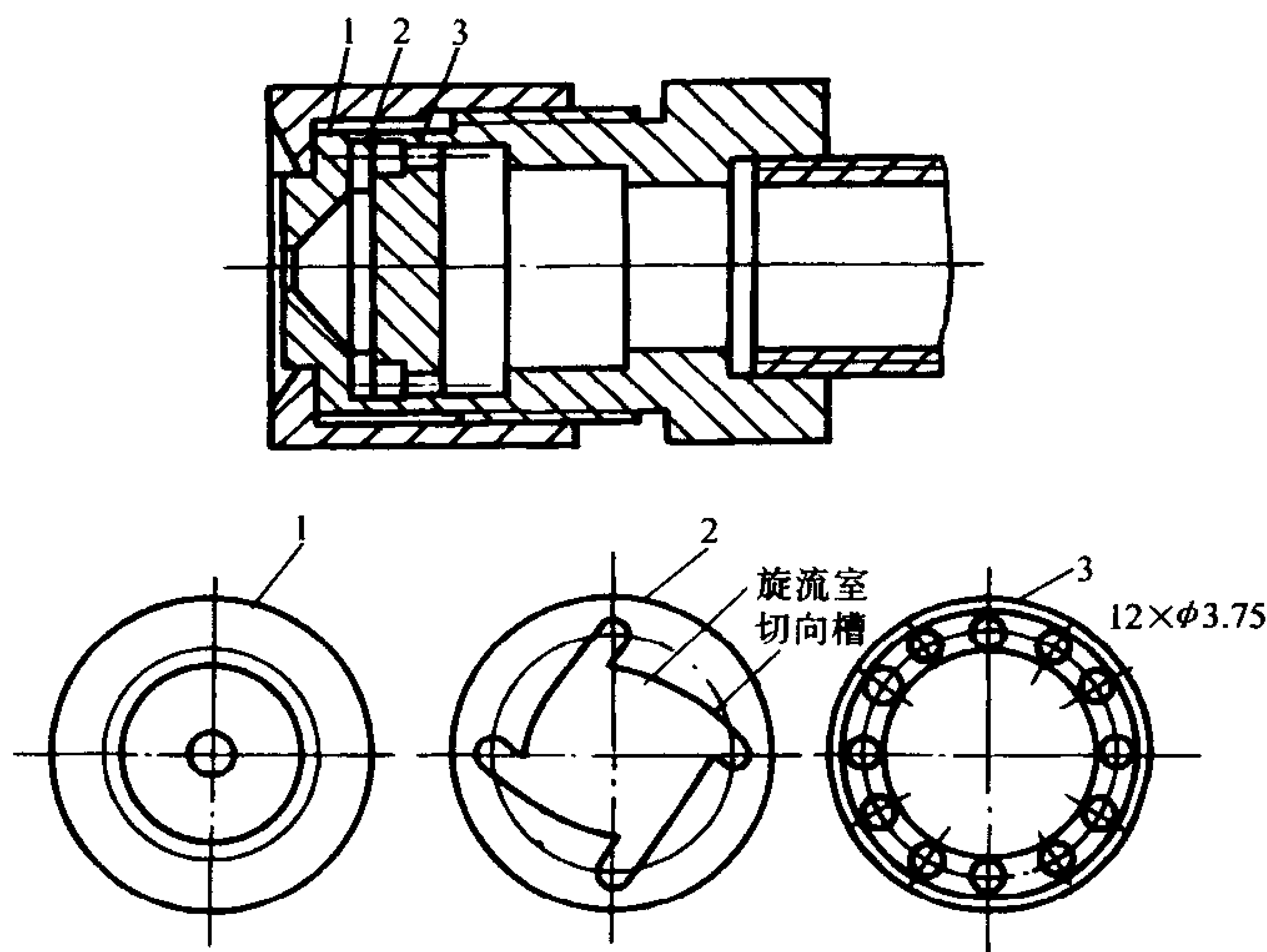


图 5-9 简单离心式机械喷嘴

1—雾化片 2—旋流片 3—分流片

离心式机械雾化喷嘴的优点是：结构简单、紧凑；操作方便，不需雾化介质；空气预热温度不受限制；噪声小。缺点是：加工精度要求高；小容量喷嘴易积炭堵塞；雾化细度受液压影响大，要求雾化得细，则油压要求很高。

5.3.2.2 旋转式雾化喷嘴

旋转式喷嘴把液体燃料供给旋转体，借助于离心力以及周围的空气动力使

油雾化。旋转式喷嘴大体分为旋转体形和旋转喷口形两种。旋转体形喷嘴使液体在旋转体表面形成液膜，进而雾化成液滴。旋转喷口形喷嘴是在旋转体上开设数个喷口，液体从喷口中呈现射流状喷出。工程上旋转体形喷嘴应用较广。转杯式喷嘴也是一种旋转体形喷嘴（见图 5-11）。转杯式喷嘴基本原理是：转杯高速旋转，液体从中空轴流入转杯内壁，在离心力作用下，转杯内表面形成液膜，由于液流运动路程长，液膜逐渐减薄，直至雾化成细粒脱离杯口，这是第一次雾化。细液粒脱离杯口后，与液流旋转方向相反的一次风相遇，在一次风的冲击下，细小的液粒再次雾化。显然，一次风能促使雾化和混合良好，限制雾化火炬扩张，使火焰稳定。通常要求一次风速大于液粒的旋转运动速度，一般取 50～100m/s。采用重油时，转杯内表面容易积

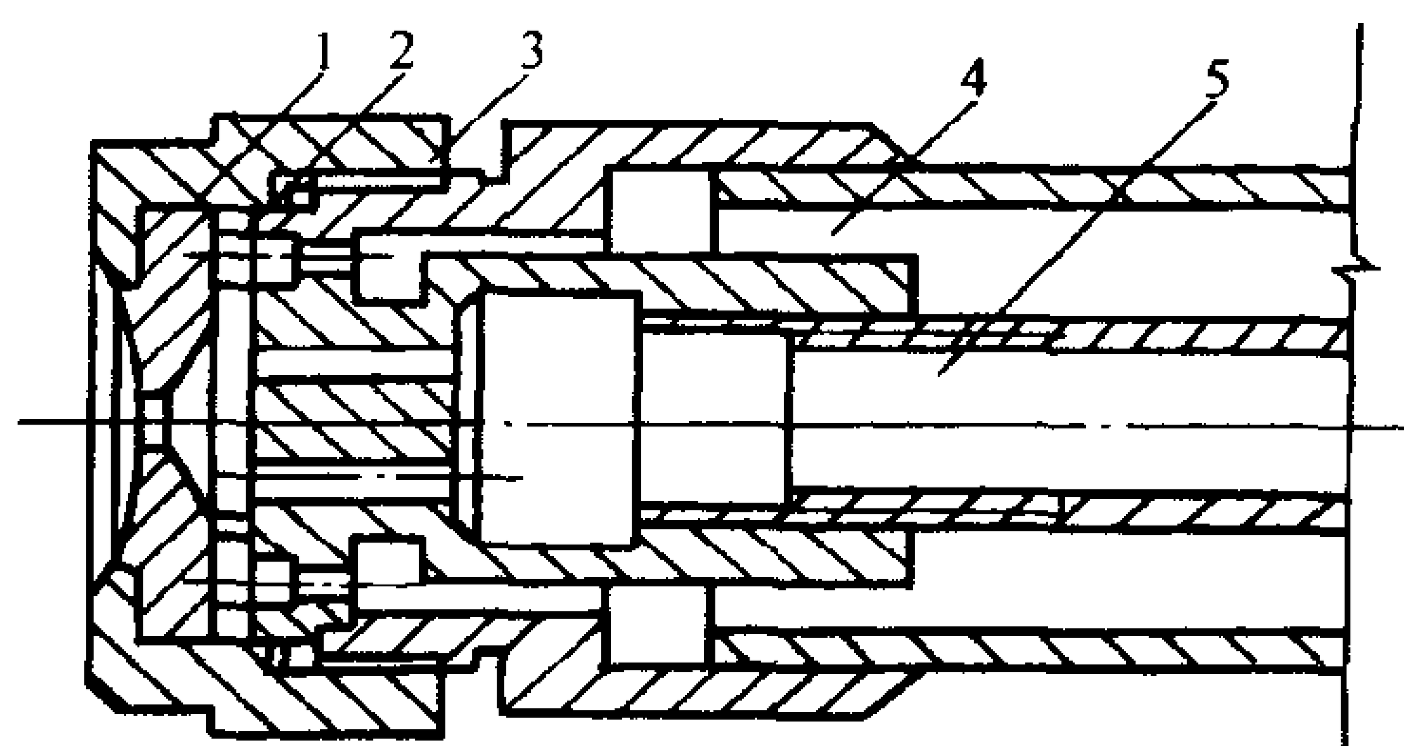


图 5-10　中间回油式机械喷嘴

1—雾化片　2—旋流片　3—分油嘴
4—进油管　5—回油管

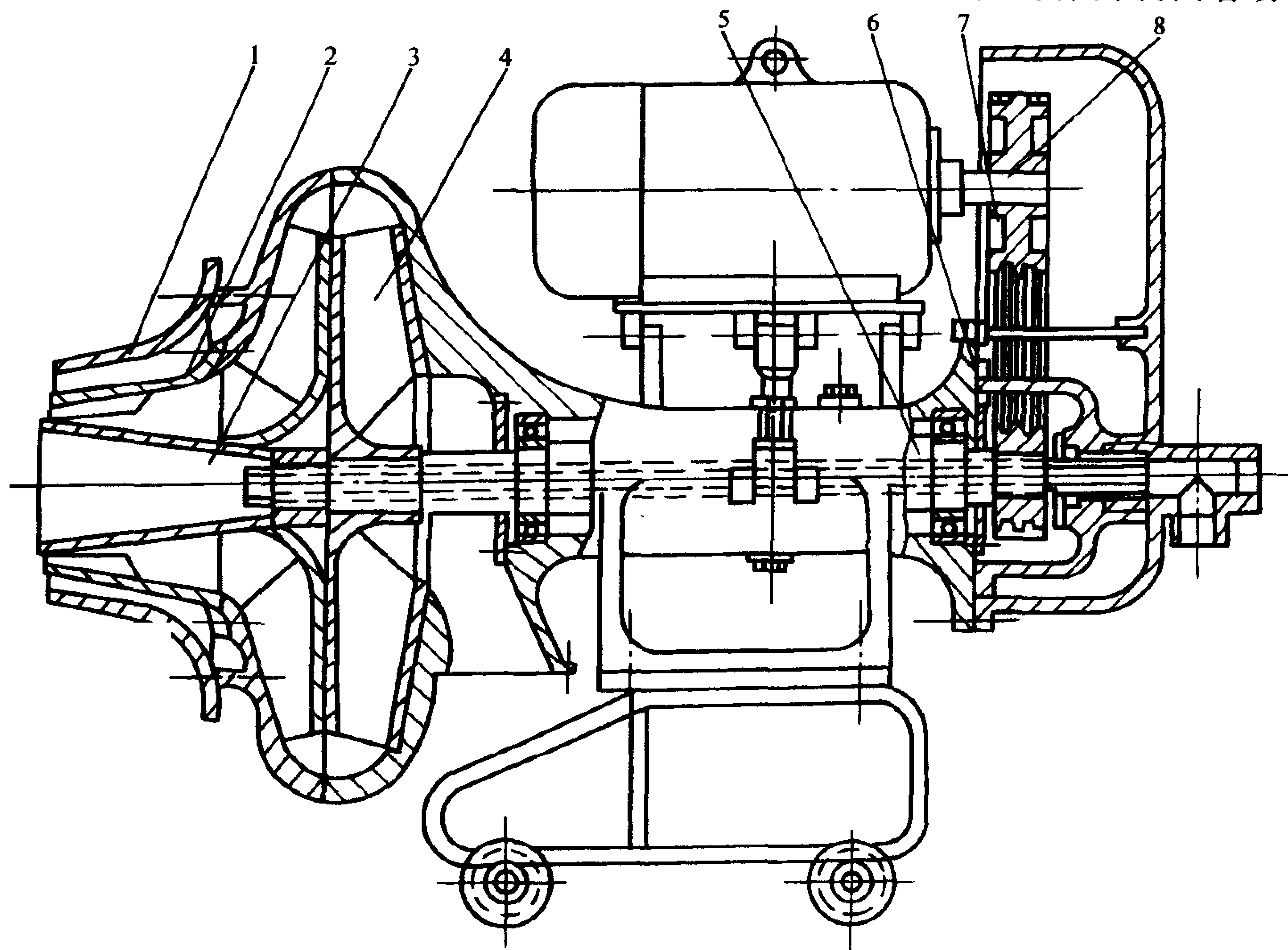


图 5-11　中间回油式机械喷嘴

1—二次风嘴　2——次风嘴　3—转杯　4—风机
5—转轴　6—进油管　7—进油体　8—电动机

炭结焦。这是因为在停止燃烧后，残留在中空轴内的油落入杯内，在炉内辐射烘烤下所形成的。

旋转式雾化喷嘴的特点是：结构比较简单；雾化特性良好，平均粒度较细（一般为 45～50μm），均匀度好；流量密度分布均匀，喷雾锥角大（60°～80°）；火焰粗短，而且是旋转的，有利于炉内传热；对燃料和炉型适应性好；燃料的调节比值较大。缺点是噪声和振动大。

5.3.2.3　气动式雾化喷嘴

气动式雾化喷嘴又称介质式雾化喷嘴。它是利用空气或蒸汽作为雾化介质，将其压力能转化为高速气流，使液体喷散成雾化炬。这种喷嘴可按介质压力的不同分为两类：低压喷嘴和高压喷嘴。

低压喷嘴是以空气作雾化介质，空气压力为 3.0～12.0×10^{3}Pa。由于压力低，雾化介质消耗量较多，因此，空气和液雾的混合条件好，燃烧速度快，火焰短；需要的过剩空气系数小（一般 α = 1.10～1.15），理论燃烧温度较高，燃烧时噪声小，雾化费用低。低压喷嘴的液压一般为 0.02～0.15MPa。若液压太高，则液流速度太快，以致穿透雾化介质，使液流得不到良好的雾化。为保证雾化质量，低压喷嘴的空气喷口截面常做成可调的。低压喷嘴的喷头结构有直流式、旋转式（图 5-12）；有单级、多级喷嘴。

低喷嘴的特点是：由于喷雾介质压力低，单个喷嘴的容量（喷液量）不宜过大，一般不超过 150～300kg/h。如果单个喷嘴容量过大，空气喷口截面就太大，不容易保证雾化质量。低压喷嘴的空气预热温度不宜太高，否则管内温度太高，容易产生热裂反应，生成碳黑，以致堵塞油管。一般空气预热温度不超过 300℃，如果有二次空气，则其预热温度不受限制；调节比较小。

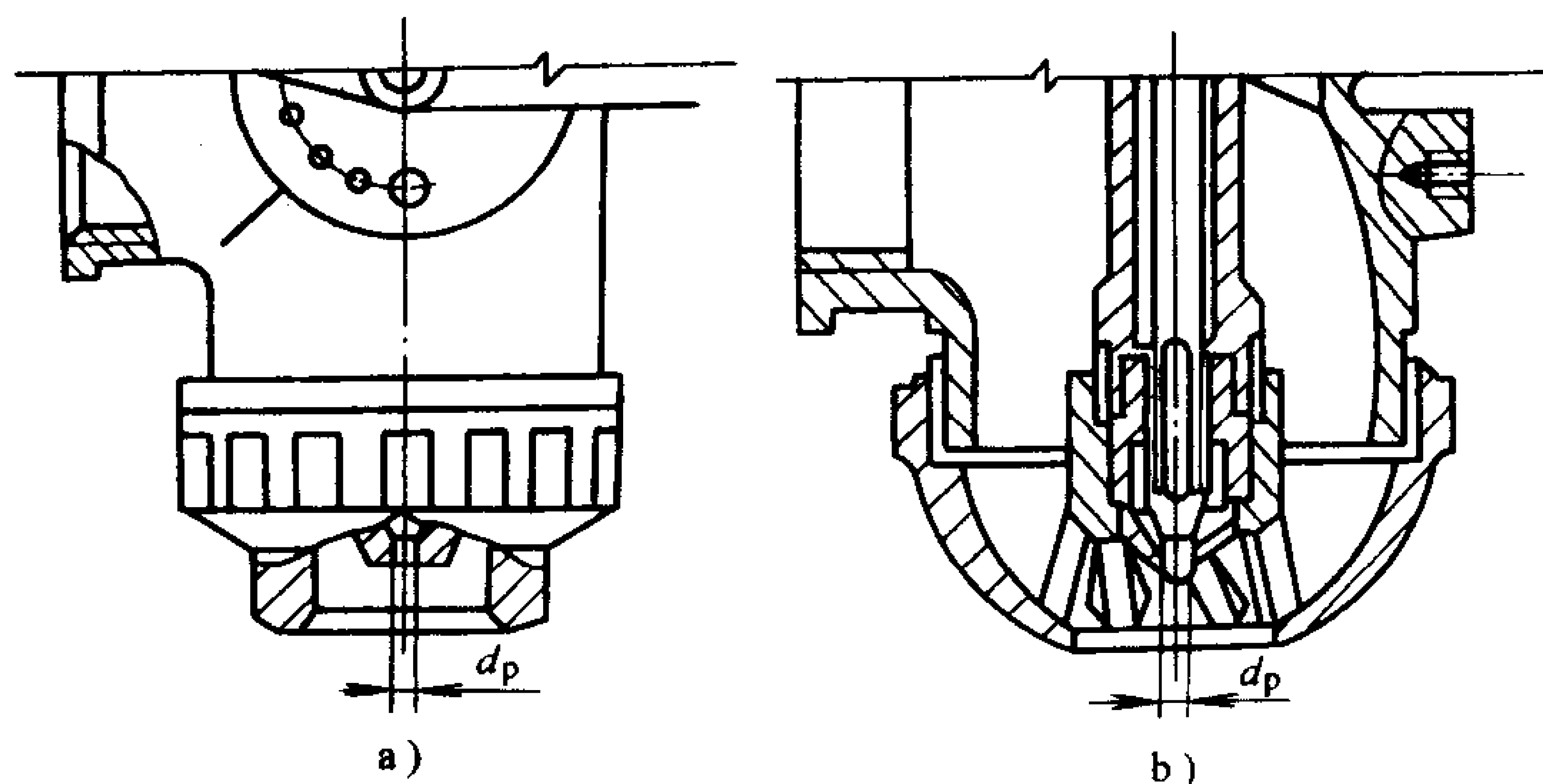


图 5-12　低压空气雾化喷嘴

a) 直流式　b) 旋流式

高压喷嘴一般用压缩空气（0.3～0.7MPa）或蒸汽（0.3～1.2MPa）作为雾化介质，也可能用氧气或高压煤气作雾化介质。由于压力高，雾化介质喷出速

度接近声速或超过声速，噪声较大，而且压力高，雾化介质用量少，仅占总流量的 2% ~ 10%（质量分数），因而液流雾化条件差，空气与液流的混合条件也差，形成较长的火焰，故一般适用于大型炉子。采用蒸汽作雾化介质，会降低理论燃烧温度。但由于蒸汽比压缩空气便宜，故仍被广泛应用，这时燃烧所需的全部空气由送风机单独供给。高压喷嘴与低压喷嘴相比有如下优点：可以采用较高的蒸汽过热度及空气预热温度，单个高压喷嘴的容量大，调节比大。高压气动式喷嘴的喷头结构有：直流式、旋流式喷嘴（图 5-13），单级、多级喷嘴以及内混式、外混式喷嘴。

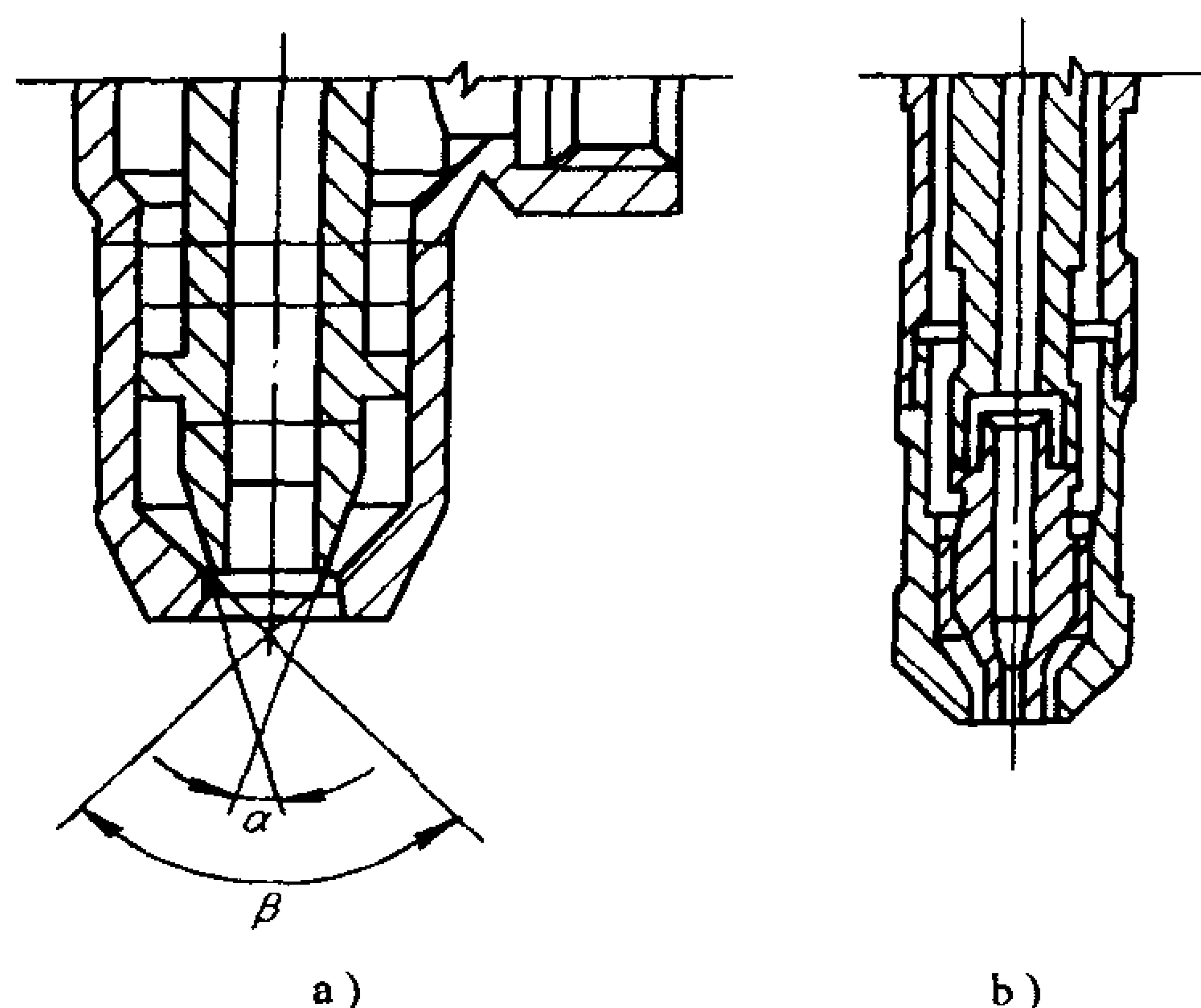


图 5-13　高压气动式雾化喷嘴
a) 直流式　b) 旋流式

5.3.3　液体燃料雾化的性能

液体燃料雾化质量的好坏对燃烧过程和燃烧设备的工作性能有很大的影响。通常评定燃料雾化质量有如下一些指标：雾化角、雾化颗粒细度、雾化均匀度、喷雾射程和流量密度分布等。

5.3.3.1　雾化角

雾化角是指喷嘴出口到喷雾炬外包络线的两条切线之间的夹角，也称为**喷雾锥角**，以 α 表示。喷雾炬离开喷口后都有一定程度的收缩，但喷雾质量好的喷嘴，不宜过分收缩。工程上常用**条件雾化角**来补充表示喷雾炬雾化角的大小。条件雾化角指以喷口为圆心、r 为半径的圆弧和外包络线相交点与喷口中心联线的夹角，以 α_r 表示，见图 5-14。对大流量喷嘴取 $r = 100 \sim 150\text{mm}$；对小流量喷嘴取 $r = 40 \sim 80\text{mm}$。雾化角的大小对燃烧完善程度和经济性有很大的影响。它是雾化器设计的一个重要的参数。若雾化角过大，油滴将会穿出湍流最强的空气区域而造成混合不良，以致增加燃烧不完全的损失，降低燃烧效率，此外还会因燃油喷射到炉墙或燃烧室壁上造成结焦或积灰现象。若雾化角过小，则会使燃油液滴不能有效地分布到整个燃烧室空间，造成与空气的不良混合，致使局部过剩空气系数过大，燃烧温度下降，以致着火困难和燃烧不良。此外，雾化角的大小还影响到火焰外形的长短。如雾化角过大，火焰则短而粗；反之，则细而长。一般雾化角约在 60°~120°范围内，这可根据需要在设计时选定。对于小型燃烧室，雾化角不宜太大，一般在 60°~80°，这一点对于燃烧渣油来说，

尤为重要。但是雾化角也不宜过小，否则燃料会过于集中地喷射到缺氧的回流区，产生更多的热分解。

实验表明，当喷嘴直径和喷射压力增加时，喷雾炬的雾化角增加，这是由于较大的雷诺数在紧靠喷口附近的下游处引起了较大的湍流度的缘故。在高喷射速度范围内，对于一定的喷口直径，当喷射速度增加时，雾化角几乎不变。

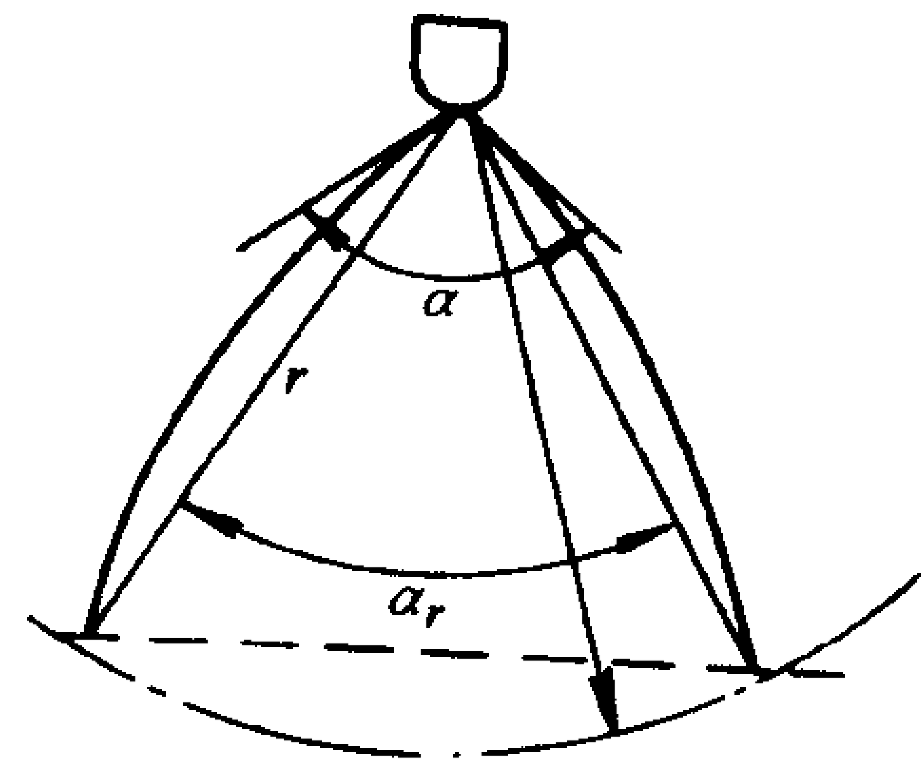


图 5-14 雾化角示意图

5.3.3.2 雾化液滴细度

雾化液滴细度是表示喷雾炬液滴粗细程度。由于雾化后的液滴大小是不均匀的，最大和最小有时可相差 50～100 倍，因此只能用液滴的平均直径来表示颗粒的细度。因为采用的平均方法不同，所得的平均直径也将不一样。在实用上，常采用如下两种平均直径方法。

1. 索太尔平均直径（SMD）

索太尔平均直径是假设每个液滴直径相等时，按所测得所有液滴的总体积 V 与总表面积 S 计算出的液滴直径，即

$$V = \frac{N}{6}\pi d_{\text{SMD}}^3 = \frac{\pi}{6}\sum N_i d_{1i}^3$$

$$S = N\pi d_{\text{SMD}}^2 = \pi\sum N_i d_{1i}^2$$

则

$$d_{\text{SMD}} = \frac{\sum N_i d_{1i}^3}{\sum N_i d_{1i}^2} \tag{5-15}$$

式中 N——燃油经雾化后液滴的总颗粒数；

N_i——相应直径为 d_i 的液滴的颗粒数。

显然索太尔平均直径越小，雾化就越细。

2. 质量中间直径（MMD）

质量中间直径是一假设的直径，即大于这一直径的所有液滴的总质量等于小于这一直径的所有油滴的总质量，即

$$\sum M_{d_1 \geqslant d_{1m}} = \sum M_{d_1 \leqslant d_{1m}} \tag{5-16}$$

质量中间直径通常用实验方法求得，质量中间直径越小，雾化亦就越细。有实验证明，在全部雾化颗粒中最大液滴的直径大约为质量中间直径 d_{1m} 的两倍。雾化液滴直径不宜过粗，过粗会使燃尽时间延长，可能来不及燃烧完全就被气流带出燃烧室；过粗还会减小燃料的比蒸发表面积，从而降低整个雾化燃烧的速率。雾化液滴直径也不宜过细，若过细，一油滴微粒易为气流所带走；二易造成局部地区燃料浓度过富或过贫，不利于燃烧的完全与稳定。对于简单

离心式机械雾化器（喷嘴），若雾化重油的话，它的细度（平均直径）一般可为 100～200μm，粒度大致在 40～400μm 范围内变动。

5.3.3.3 雾化均匀度

雾化均匀度是指燃料雾化后液滴颗粒尺寸的均匀程度。如果雾化液滴的尺寸都相同，称为理想均一喷雾。实际上要达到理想均一喷雾是不可能的。显然，液滴间尺寸差别越小，雾化均匀度就越好。图 5-15 示出了两条曲线，曲线 1 在横坐标上的宽度比曲线 2 窄，表明曲线 1 的颗粒均匀度比曲线 2 好。

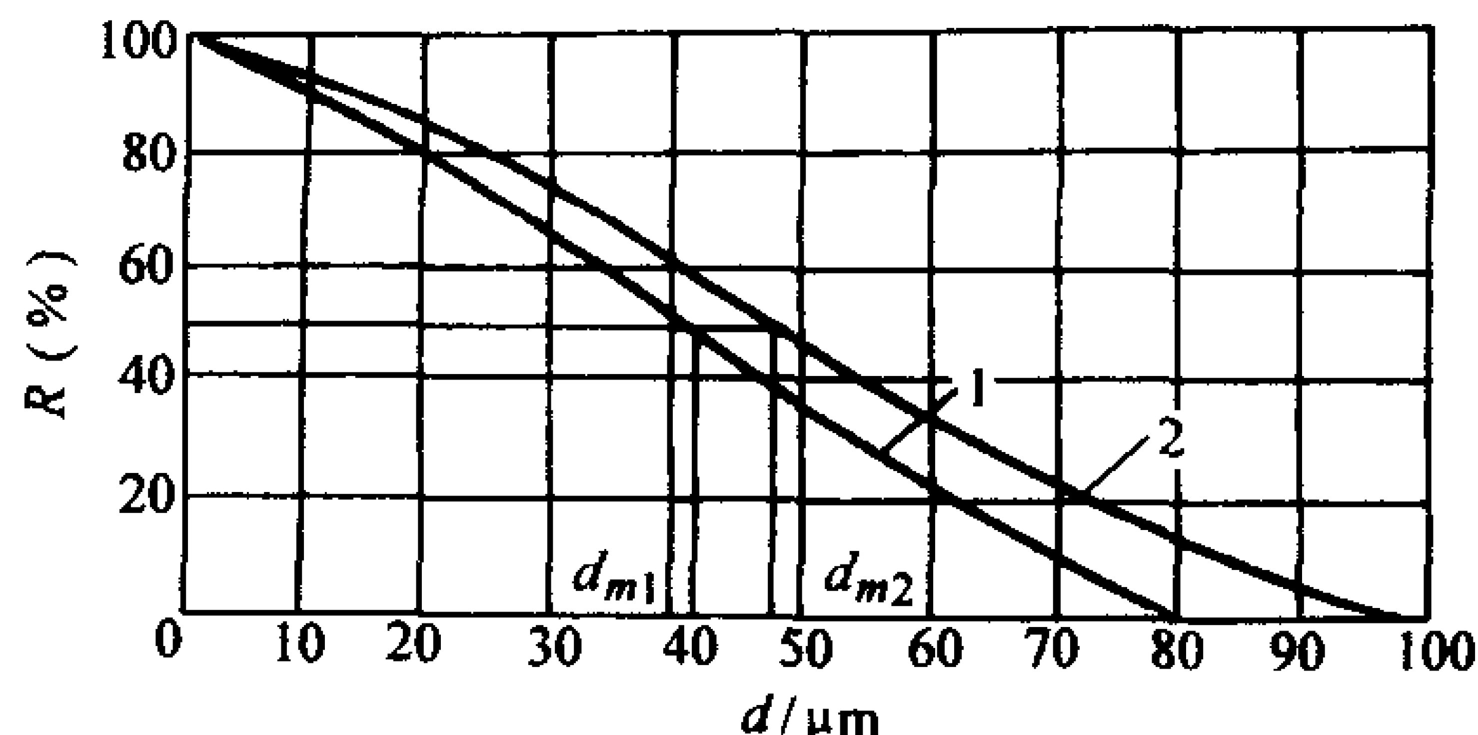


图 5-15　雾化炬颗料尺寸分布特性曲线

雾化均匀度可用**均匀性指数** n 来衡量，均匀性指数 n 可从罗辛-拉姆勒（Rosin－Rammler）分布函数中求得

$$R = 100\exp(-bd_1^n)$$

或

$$R = 100\exp\left[-\left(\frac{d_{1i}}{d_{1m}}\right)^n\right] \tag{5-17}$$

式中　R——直径大于 d_{1i}的液滴质量（或体积）占取样总质量（体积）的百分数；

d_{1i}——与 R 相应的液滴直径；

d_{1m}——液滴中间质量直径，相当于 $R=36.8\%$时的直径（即当式（5-17）中$\frac{d_{1i}}{d_{1m}}=1$ 时的值）；

n——均匀性指数，对于机械雾化器 $n=1\sim4$。

雾化均匀度较差，则大液滴数目较多，这对燃烧是不利的。但是，过分均匀也是不相宜的，因为这会使大部分液滴直径集中在某一区域，使燃烧稳定性和可调节性变差。最有利的雾化分布应根据燃烧设备类型、构造和气流情况等具体条件而定。

5.3.3.4 喷雾射程

喷雾射程指水平方向喷射时，喷雾液滴丧失动能时所能到达的平面与喷口之间的距离。雾化角大和雾化很细的喷雾炬，射程比较短；密集的喷雾炬，由于吸入的空气量较少，射程比较远。一般射程长的喷雾炬所形成的火镂长度也长。

5.3.3.5 流量密度分布

流量密度分布特性是指在单位时间内，通过与燃料喷射方向相垂直的单位

横截面上燃料液体质量（体积）沿半径方向的分布规律。图 5-16a、b 均是离心式机械雾化喷嘴喷出的燃料分布（图 5-16b 中雾化圆弧半径大于图 5-16a 中的，即 $r_b > r_a$）。由于离心式雾化器在其轴心部分存在空气核心，在其轴线部分油量很少，而在其两侧各有一高峰，呈马鞍形分布。图 5-16c 是直流式机械雾化喷嘴喷出的燃料分布特性，其流量密度呈高斯（Gauss）型，轴向的流量密度最大。流量密度分布对燃烧过程影响较大。分布较好的液流能将液体燃料分散到整个燃烧空间，并能在较小的空气扰动下获得充分的混合与燃烧。为了保证各处液雾都有适量的空气与之混合，要求在沿圆周方向上流量密度分布应当均匀。流量密度分布通常是用实验方法测得。若测得的分布图形两侧不对称，则表明雾化器的加工质量存在问题。

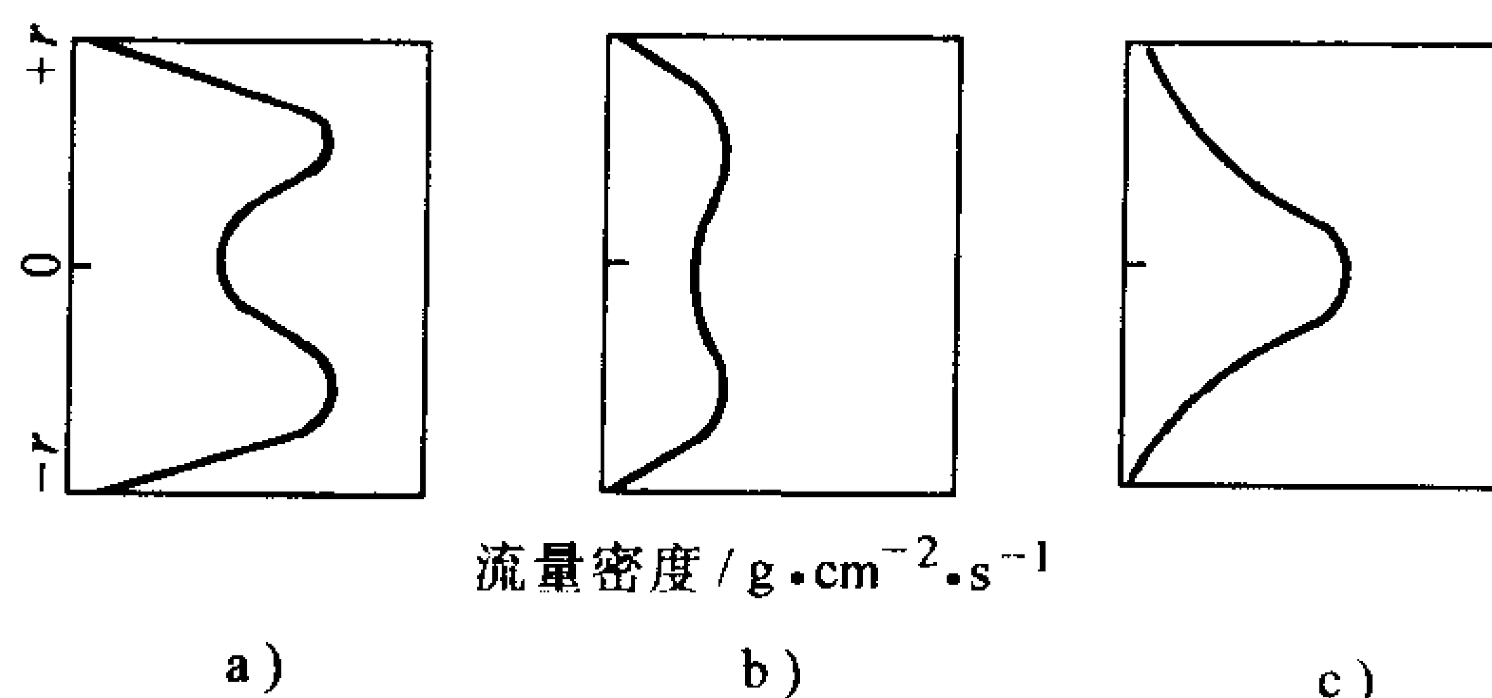


图 5-16 燃料分布特性

a)、b) 离心式机械喷嘴 $r_b > r_a$ c) 直流式机械喷嘴

5.4 液滴的蒸发

燃料液滴的实际燃烧过程是相当复杂的，相互作用的因素很多。由前述可知，燃料液滴的燃烧速度很大程度上取决于蒸发速度。本节着重分析与燃烧有关的液滴蒸发问题。

5.4.1 液滴蒸发时的斯蒂芬流

假定液滴在静止高温环境下蒸发，驱动力不仅与蒸气含量差有关，而且还与液滴的周围介质温差有关。液滴蒸发后产生的蒸气向外界扩散是通过两种方式进行，即液滴蒸气的分子扩散和蒸气、气体以某一宏观速度 u_{gs} 离开液滴表面的对流流动。

液滴在蒸发过程中周围的气体由其他气体和蒸汽组成，其含量分布是球对称。图 5-17 示出液滴蒸发过程蒸气和其他气体 x（空气）含量（质量分数）的变化趋势，其中注脚 s 表示液滴表面。可见，蒸气含量在液滴表

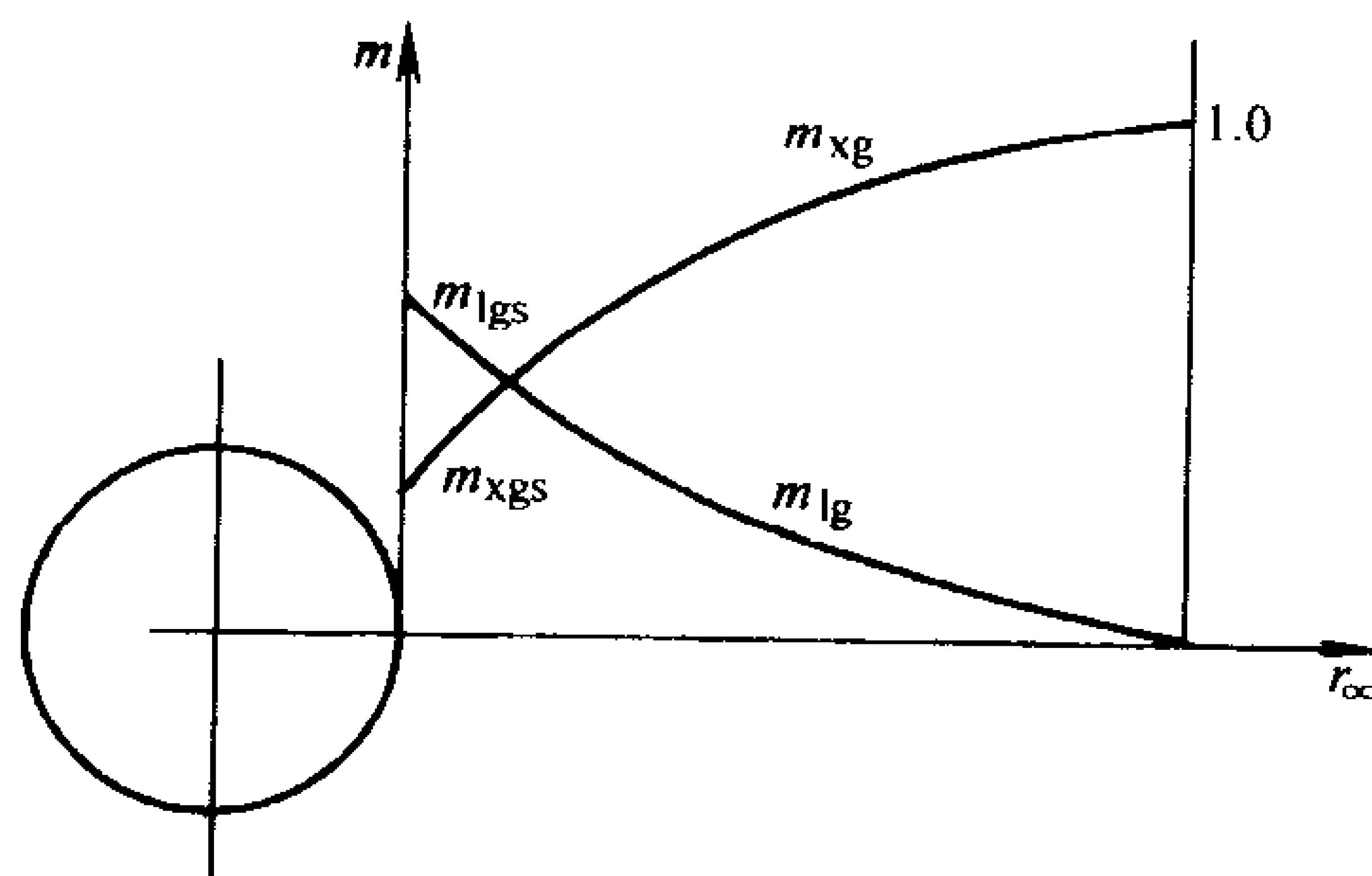


图 5-17 液体周围成分分布

m_{xg}—空气中空气质量分数 m_{lg}—空气中蒸气的质量分数 m_{xgs}—液滴表面的蒸气质量分数 m_{lgs}—液滴表面空气的质量分数

面最高。随着半径增大，含量（质量分数）逐渐减小，直到无穷远处，$m_{lg\infty}=0$。对于空气，其质量分数的变化正好相反，在无限远处，$m_{xg\infty}=1.0$。并逐渐减小到液滴表面的 m_{xgs}值。显然，在任意半径处，有 $m_{xg}+m_{lg}=1.0$。显然，空气和蒸气在液滴表面与环境之间存在含量梯度。由于含量梯度的存在，使蒸气不断地从表面向外扩散；相反地，空气 x 则从外部环境不断地向液滴表面扩散。在液滴表面，空气力图向液滴内部扩散，然而空气既不能进入液滴内部，也不在液滴表面凝结。因此，为平衡空气的扩散趋势，必然会产生一个反向流动。根据质量平衡定理，在液滴表面这个反向流动的气体质量正好与向液滴表面扩散的空气质量相等。这种气体在液滴表面或任一对称球面以某一速度 u_g 离开的对流流动被称为**斯蒂芬流**（Stefan）。这是以液滴中心为源的“点泉”流，其数字表达式为

$$\rho_g D\frac{\mathrm{d}m_{xg}}{\mathrm{d}r}-\rho_g u_g m_{xg}=0 \tag{5-18}$$

式中　ρ_g——混合气相密度，单位为 kg/m³；

D——气体的分子扩散系数，单位为 m²/s。

上式表明，在蒸发液滴外围的任一对称球面上，由斯蒂芬流引起的空气质量迁移正好与分子扩散引起的空气质量迁移相抵消，因此空气的总质量迁移为 0。实际上不存 x 组分的宏观流动，真的存在的流动是由于斯蒂芬流动引起燃料蒸气向外对流，其数量为

$$q_{ml,0}=u_{gs}\rho_{gs}4\pi r_l^2 m_{lgs} \tag{5-19}$$

式中　$q_{ml,0}$——蒸气向外对流量，单位为 kg/s；

u_{gs}——离开液滴表面的气体流速，单位为 m/s；

ρ_{gs}——液滴表面混合气体的密度，单位为 kg/m³；

r_l——液滴半径，单位为 m；

m_{lgs}——液滴表面的蒸气质量分数。

5.4.2　相对静止环境中液滴的蒸发

当周围介质的温度低于液体燃料沸点时，在相对静止环境中液滴的蒸发过程实际上是分子扩散过程。对于半径为 r_l 的液滴比蒸发率与蒸气向外对流量相等，则液滴比蒸发率为

$$q_{ml,0}=-4\pi r^2 D\rho_g\frac{\mathrm{d}m_{lg}}{\mathrm{d}r}\bigg/_{r=r_l}=4\pi r_l D\rho_g(m_{lgs}-m_{lg}) \tag{5-20}$$

图 5-18 给出了高温下液滴蒸发的能量平衡图。液滴在高温气流介质中，不断受热升温而蒸发，但由于液滴温度的升高，致使液滴与周围介质之间温差减

小，因而减弱了周围气体对液滴传热量。另外，随着液滴温度的升高，液滴表面蒸发过程也加速，蒸发过程中液滴所吸收的蒸发潜热也不断增多。这样，当液滴达到某一温度，液滴所得的热量恰好等于蒸发所需要的热量，于是液滴温度就不再改变，蒸发处于平衡状态，液滴在这不变温度下继续蒸发直到汽化完毕。这一个温度就称为**液滴蒸发时的平衡温度**。这时燃料蒸发掉的数量就等于扩散出去的燃料蒸气，即蒸发速度等于扩散速度。如上节所述，在相对静止高温环境中，通过斯蒂芬流动和分子扩散两种方式将蒸气迁移到周围环境，若含量分布为球对称，则液滴表面的蒸气比流速率为

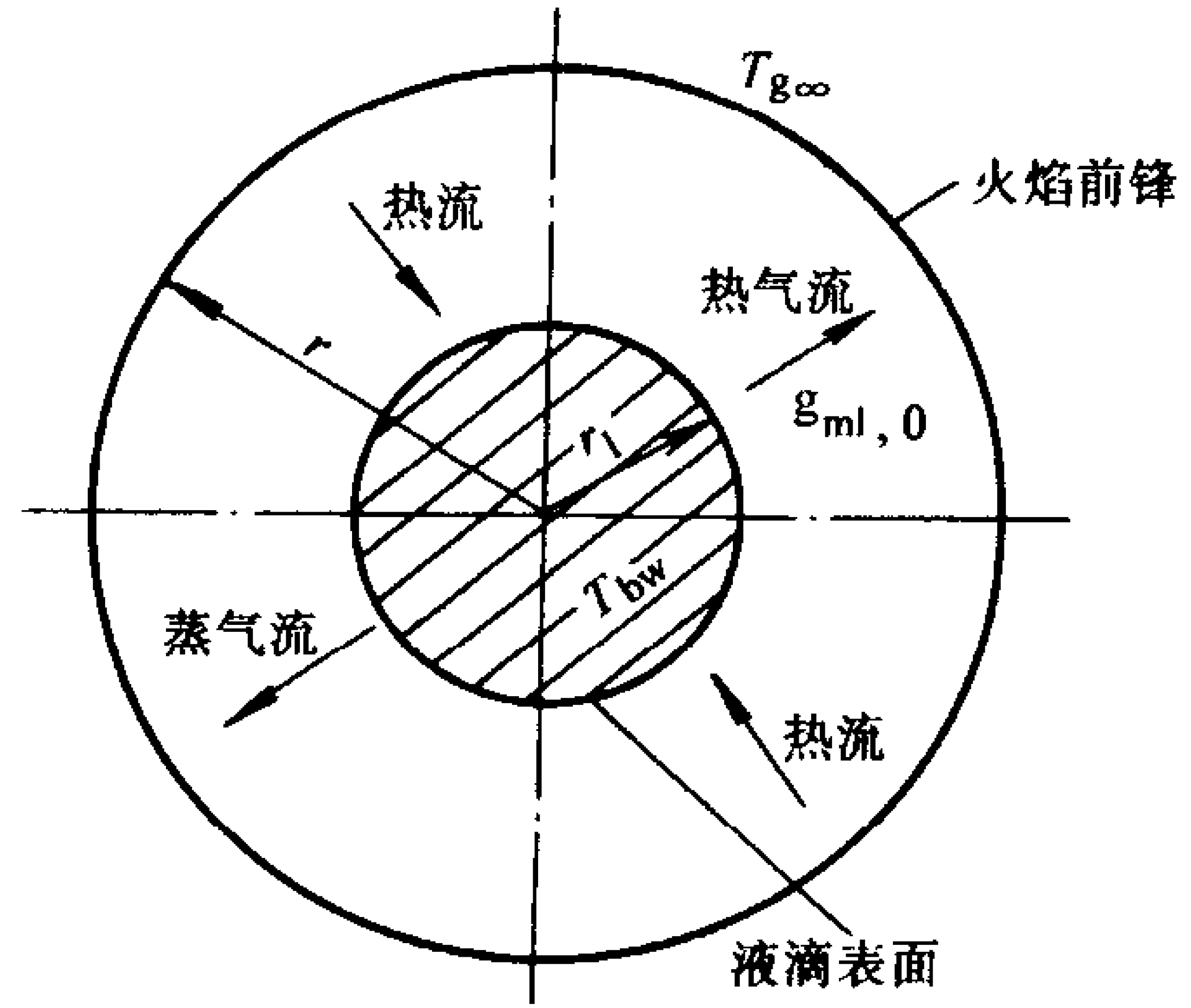


图 5-18　给出了高温下液滴蒸发的能量平衡图

$$q_{ml,0} = -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dm_{lg}}{dr}\Big/_{r=r_1} + 4\pi r_1^2 \rho_{gs} u_{gs} m_{lgs} \tag{5-21}$$

对于任意半径的蒸气比流速率为

$$q_{ml,0} = -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dm_{lg}}{dr} + 4\pi r^2 \rho_g u_g m_{lg} \tag{5-22}$$

根据 $\frac{dm_{xg}}{dr} = -\frac{dm_{lg}}{dr}$ 及式（5-18）可推得

$$q_{ml,0} = 4\pi r^2 \rho_g u_g (m_{xg} + m_{lg}) = 4\pi r^2 \rho_g u_g \tag{5-23}$$

则式（5-22）可改写为

$$q_{ml,0} = -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dm_{lg}}{dr} + q_{ml} m_{lg}$$

$$q_{ml,0} \frac{dr}{r^2} = -4\pi D\rho_g \frac{dm_{lg}}{(1 - m_{lg})} \tag{5-24}$$

边界条件：$r = r_1$　　$m_{lg} = m_{lgs}$

$r = \infty$　　$m_{lg} = m_{lg\infty}$

对式（5-24）积分则可得在相对静止的高温环境中液滴的蒸发速率，即

$$q_{ml,0} = 4\pi r_1 D\rho_g \ln(1 + B) \tag{5-25}$$

$$B = \frac{m_{lgs} - m_{lg\infty}}{1 - m_{lgs}} \tag{5-26}$$

其中，B 值的物理意义在于：在蒸发和燃烧过程中，出现了斯蒂芬流后，就需用无因次迁移势来考虑；只有当 $B \gg 1$ 时，斯蒂芬流的影响才可以不考虑。对不同的燃料在空气中 B 值近似是个常量。具体数值如表 5-2 所示。

表 5-2　不同燃料的 B 值

燃料种类	异辛烷	苯	正庚烷	甲苯	航空汽油	汽车汽油	煤油	粗柴油	重油	碳
B 值	6.41	5.97	5.82	5.69	~5.5	~5.3	~3.4	~2.5	~1.7	0.12

计算时通常可假定液滴表面的蒸气压等于饱和蒸气压力，因此只要已知液滴表面温度以及液体的饱和气压与温度的关系，即可求得 m_{lgs}。图 5-18 示出以液滴为中心、r 为半径的液滴蒸发热能量平衡图，平衡方程为

$$-4\pi r^2 \lambda_g \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} + q_{m1,0} c_{pg}(T_g - T_1) + q_{m1,0} L_{\mathrm{lg}} + \frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho_1 c_{p1} \frac{\mathrm{d}T_1}{\mathrm{d}\tau} = 0 \tag{5-27}$$

式中　$-4\pi r^2 \lambda_g \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}$——在半径为 r 的球面上由外部环境向内侧球体的导热量；

$q_{m1,0} c_{pg}(T_g - T_1)$——使液体蒸气从 T_1 升温到 T_g 所需要热量；

$q_{m1,0} L_{\mathrm{lg}}$——液滴蒸发消耗的潜热；

$\dfrac{4}{3}\pi r_1^3 c_{p1} \rho_1 \dfrac{\mathrm{d}T_1}{\mathrm{d}\tau}$——液体内部温度均匀，并等于 T_1 所消耗热量；

ρ_1——液滴密度，单位为 $\mathrm{kg/m^3}$；

c_{p1}、c_{pg}——分别是液体和蒸气的比定压热容，单位为 J/（kg·K）；

T_g、T_1——分别是控制球面和液滴的温度，单位为 K；

L_{lg}——液体的汽化潜热，单位为 J/kg；

τ——时间，单位为 s。

在液滴达到蒸发平衡温度后，有

$$\frac{\mathrm{d}T_1}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{bw}}}{\mathrm{d}\tau} = 0 \tag{5-28}$$

式中　T_{bw}——液滴平衡蒸发温度，单位为 K。

则式（5-27）可简化成

$$\frac{q_{m1,0}}{4\pi r} \frac{\mathrm{d}r}{r^2} = \frac{\mathrm{d}T}{c_{pg}(T_g - T_{\mathrm{bw}}) + L_{\mathrm{lg}}} \tag{5-29}$$

边界条件：$r = r_1$，$T = T_{\mathrm{bw}}$

$$r = \infty, T = T_{g\infty}(\text{外界环境温度})$$

可得

$$q_{m1} = 4\pi r_1 \frac{\lambda_g}{c_{pg}} \ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_{g\infty} - T_{\mathrm{bw}})}{L_{\mathrm{lg}}}\right] \tag{5-30}$$

由此可见，可以用式（5-25）或式（5-30）计算液滴的纯蒸发速率，但两式的应用条件不同。式（5-30）仅适用于计算液滴已达蒸发平衡温度后的蒸发，而式（5-25）却不受这个条件的限制。实验表明，大多数情况下，特别是油珠比较粗大以及燃油挥发性较差时，油珠加温过程所占的时间不超过总蒸发时间的10%，因此当缺乏饱和蒸气压力数据时，也可用式（5-30）来计算蒸发的全过程。若液滴周围气体混合物的 $Le=1$，这里，Le 数称为路易斯数，可表示为 $Le=\rho_g D c_{pg}/\lambda_g$。则有 $\lambda_g/c_{pg}=\rho_g D$，所以有

$$q_{ml,0} = 4\pi r_l \rho_g D \ln(1 + B_T)$$

$$B_T = c_{pg}(T_{g\infty} - T_{bw})/L_{lg} \tag{5-31}$$

对比式（5-31）和式（5-25）可知，当平衡蒸发，且 $Le=1$ 时，应有

$$B = B_T$$

$$\frac{m_{lgs} - m_{lg\infty}}{1 - m_{lgs}} = \frac{m_{pg}(T_{g\infty} - T_{bw})}{L_{lg}} \tag{5-32}$$

通过上述公式就可计算出液滴完全蒸发所需时间，这个时间称为**蒸发时间**。对于半径为 r_l 的液滴。存在

$$q_{ml,0} = -4\pi r_l^2 \rho_l \frac{\mathrm{d}r_l}{\mathrm{d}\tau} \tag{5-33}$$

并求解 $\mathrm{d}\tau$ 可得

$$\mathrm{d}\tau = \frac{c_{pg} r_l \rho_l \mathrm{d}r_l}{\lambda_g \ln(1 + B_T)} \tag{5-34}$$

边界条件：$\tau=0 \quad r_l=r_{l,0}$

$\tau=\tau \quad r_l=r_l$

式中 $r_{l,0}$——液滴的初始粒径，单位为 m。

则式（5-34）积分，可得

$$\tau = \frac{c_{pg}\rho_l(r_{l,0}^2 - r_l^2)}{2\lambda_g \ln(1 + B_T)} = \frac{d_{l0}^2 - d_l^2}{K_{l,0}} \tag{5-35}$$

式中 $K_{l,0}$——称为静止环境中液滴的蒸发常数，有

$$K_{l,0} = \frac{8\lambda_g \ln(1 + B_T)}{c_{pg}\rho_l} = \frac{4 q_{ml,0}}{\pi d_{l,0}\rho_l} \tag{5-36}$$

则在相对静止气氛中液滴完全蒸发时间为

$$\tau_0 = \frac{d_{l,0}^2}{K_{l,0}} \tag{5-37}$$

从上列式中可看出，在给定温差和燃油物理特性后，蒸发时间只是油滴初始直径 $d_{l,0}$平方的函数。因此，初始直径越大，蒸发所需时间就越长（成平方倍增加），所以若液体燃料雾化后具有较多的大颗粒液滴，则蒸发时间就会大大地

延长，因而火炬拖长，燃烧效率降低。故要缩短液体燃料蒸发时间，就必须要求具有较小的雾化细度。

5.4.3 强迫气流中液滴蒸发的折算膜理论

上一节讨论的是液滴与气流间无相对运动的蒸发过程，实际上液滴在蒸发和燃烧时，往往和气流有相对速度，即使在静止气流中蒸发和燃烧。由于油滴和气流存在着温差，也会出现有明显的自然对流现象。当液滴喷射到炉内时，往往和气流存在有较大的相对速度，此时，液滴四周的边界层变成如图 5-19 所示的状况，即迎风面变薄，背风面变厚。其形状和相对速度的大小有密切的关系，这样使得蒸发和燃烧过程的计算十分困难，目前尚很难能用分析方法彻底解决这个复杂问题。球周围的流动是复杂的，当 Re 数较高时（>20），球前面有边界层流动，球后面又有尾涡旋流动。把边界层的传热传质阻力近似看作通过球对称的边界层薄膜传热传质阻力，则其所相应的折算薄膜半径用符号 r_{sup} 表示。当液滴与气流有相对速度时，但不考虑蒸发过程，则折算薄膜半径 r_{sup} 可用下式计算：

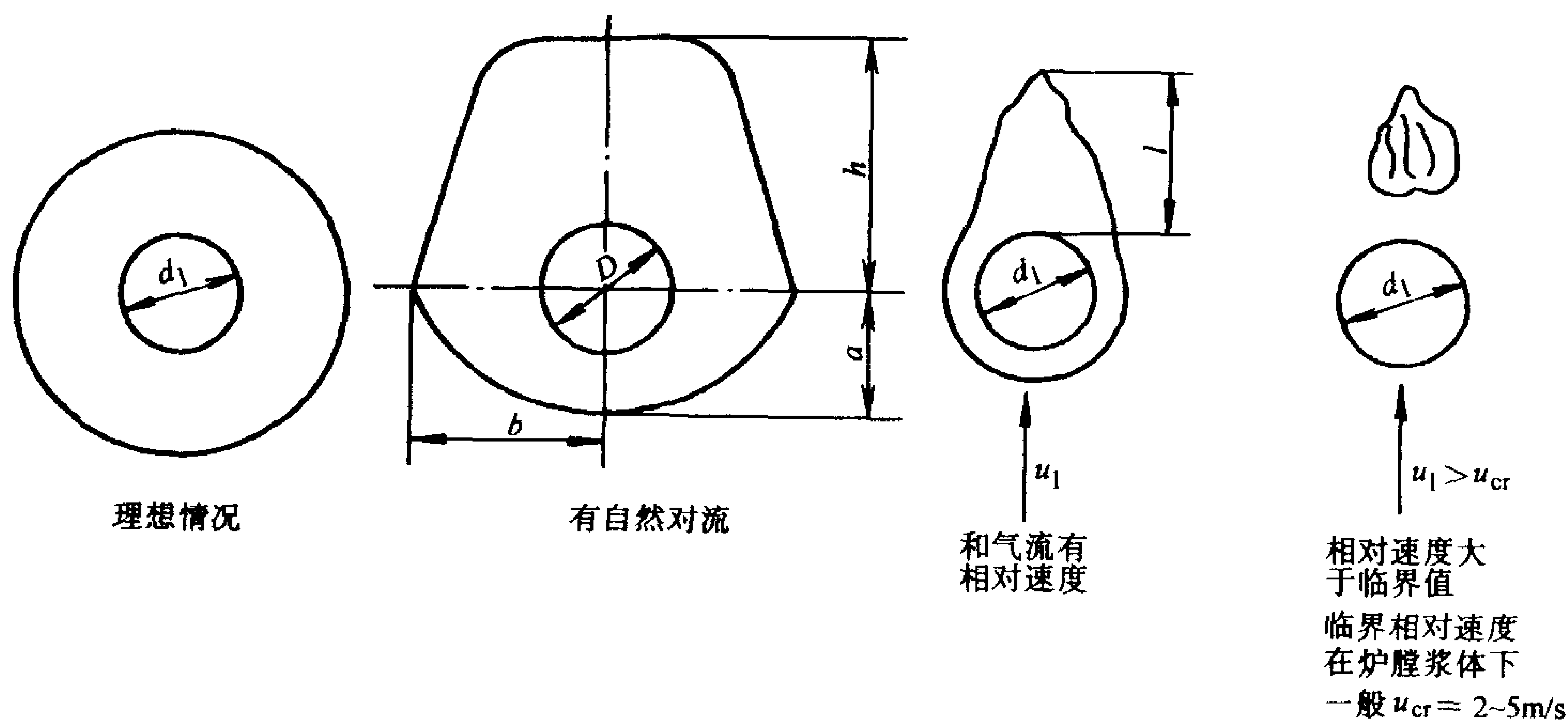


图 5-19　气流流速对液滴边界层的影响

$$4\pi r_l^2 \alpha_s (T_{sup} - T_{bw}) = 4\pi \frac{1}{\dfrac{1}{r_l} - \dfrac{1}{r_{sup}}} \lambda_g (T_{sup} - T_{bw}) \tag{5-38}$$

式中　T_{sup}——折算边界层温度，单位为 K；

α_s——液滴的表面传热系数，单位为 W/（$m^2 \cdot K$）。即

$$\alpha_s = \frac{\lambda_l}{r_l} \frac{r_{sup}}{r_{sup} - r_l}$$

则
$$Nu_s=\frac{\alpha_s d_1}{\lambda_g}=\frac{2}{1-\dfrac{r_1}{r_{sup}}} \tag{5-39}$$

式（5-39）是 r_{sup}的定义式，在气流静止时，$r_{sup}\to\infty$，即 $Nu\to 2$，即微小液滴在静止气流中传热的努塞尔特准则数取极限值。这样就大大简化了问题，可以沿用上节中的一些分析方法，只是积分范围是由原来的 $r_1\to\infty$变成现在的 $r_1\to r_{sup}$。则实际蒸发过程，当液滴达到热平衡时，液滴的蒸发速率为

$$q_{m1}=4\pi\frac{1}{\dfrac{1}{r_1}-\dfrac{1}{r_{sup}}}\frac{\lambda_g}{c_{pg}}\ln\left[1+\frac{c_{pg}(T_{sup}-T_{bw})}{L_{lg}}\right]$$
$$=4\pi\frac{\lambda_g}{c_{pg}}\frac{Nu_s r_1}{2}\ln\left[1+\frac{c_{pg}(T_{sup}-T_{bw})}{L_{lg}}\right] \tag{5-40}$$

若已知液滴在气流中的传热的努塞尔特准则数 Nu_s，则可得到液滴的蒸发速率。传质 Nu_s由折算簿膜的热平衡公式推得。

$$Nu_s=Nu_{s,0}+\xi\sqrt{\frac{\lambda_{g,0}}{\lambda_g}}\sqrt{\frac{Nu_{s,0}}{2(1+B)^{Le}}}\sqrt{Re}\sqrt{Pr} \tag{5-41}$$

式中 $Nu_{s,0}$——液滴在静止气流中传热的努塞尔特准则数；

ξ——试验系数，$\xi=0.6$；

Pr——液态混合物的普朗特准则数；

$\lambda_{g,0}$——边界层内和边界层介质的热导率，W/（m·K）。

对于在静止气流中液滴的传热的努塞尔特准则数可由下式计算

$$Nu_{s,0}=\frac{2Le}{(1+B)^{Le-1}}\ln(1+B) \tag{5-42}$$

对于汽油（型号为0～80°）、煤油（型号为0～140°），其$\sqrt{\dfrac{\lambda_{g,0}}{\lambda_g}}=1$，比较式（5-41）和 W. E. Rang 的实验公式（$Re=10\sim500$），二者是比较接近的。

$$Nu_s=2+0.6\sqrt{Pr}\sqrt{Re} \tag{5-43}$$

而在强迫对流气流中液滴完全蒸发时间也可写作式（5-36）形式，即

$$\tau_0=\frac{d_{1,0}^2}{K_1} \tag{5-44}$$

式中 K_1——在强迫对流气流中液滴的蒸发常数，可由下式计算

$$K_1=\frac{4\lambda_g Nu_s}{\rho_1 c_{pg}}\ln(1+B_T) \tag{5-45}$$

随着相对速度的增大，Nu_s数增大，使得 K_1增加，因而蒸发时间 τ 比在静止气流中明显缩短。对油滴，当雷诺准则为 $Re=0\sim200$ 时，则 K_1为

$$K_l = K_{l,0}(1 + 0.3Sc^{\frac{1}{3}}Re^{\frac{1}{2}}) \tag{5-46}$$

式中　Sc——施密特（Schmidt）准则，$Sc = \frac{\nu}{D}$。

例题 5-1　在常压、150℃的环境温度下，对于直径为 0.1mm 的汽油雾滴，分别计算在相对静止和强迫对流（$Re = 100$）条件下的完全蒸发时间。已知汽油密度 $\rho_l = 820\text{kg/m}^3$，$B_T = 5.3$；在 150℃和常压下汽油蒸气的混合气：比定压热容 $c_{pg} = 2.48\text{kJ/(kg·K)}$，热导率 $\lambda_g = 3.05\times10^{-5}\text{kW/(m·K)}$。

解　在相对静止条件下，汽油的蒸发常数可根据式（5-36）计算，即

$$K_{l,0} = \frac{8\lambda_g \ln(1+B_T)}{c_{pg}\rho_l} = \frac{8\times3.05\times10^{-5}\text{kW/(m·K)}\times\ln(1+5.3)}{2.48\text{kJ/(kg·K)}\times820\text{kg/m}^3} = 2.21\times10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$$

$$\tau_0 = \frac{d_{l,0}^2}{K_{l,0}} = \frac{(1\times10^{-4}\text{m})^2}{2.21\times10^{-7}\text{m}^2/\text{s}} = 0.045\text{s}$$

在相对静止条件下，汽油雾滴的完全蒸发时间可根据式（5-37）计算。

在 $Re = 100$ 的强迫对流条件下，根据式（5-43）计算 Nu 数，

$$Nu_s = 2 + 0.6\sqrt{Pr}\sqrt{Re} = 2 + 0.6\times\sqrt{0.7}\times\sqrt{100} = 7.02$$

汽油的蒸发常数可根据式（5-45）计算，则

$$\begin{aligned} K_l &= \frac{4\lambda_g Nu_s}{\rho_l c_{pg}}\ln(1+B_T) \\ &= \frac{4\times3.06\times10^{-5}\text{kW/(m·K)}\times7.02\times\ln(1+5.3)}{2.48\text{kJ/(kg·K)}\times820\text{kg/m}^3} \\ &= 7.78\times10^{-7}\text{m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

$$\tau_0 = \frac{d_{l,0}^2}{K_l} = \frac{(1\times10^{-5})^2}{7.78\times10^{-7}} = 0.013\text{s}$$

在 $Re = 100$ 的强迫对流条件下，汽油雾滴的完全蒸发时间可根据式（5-44）计算。

5.4.4　液滴群的蒸发

在实际喷嘴雾化过程中所形成液滴是由大小不同的液滴组成。研究液滴群的蒸发对雾化燃料的蒸发以致燃烧是很重要的。

根据雾化均匀度分布函数式（5-17），可推得单位体积液雾具有直径 d_l 的液滴颗粒的表达式为

$$\mathrm{d}N_l = -n\frac{6}{\pi}\frac{d_l^{n-4}}{d_{lm}^n}\exp[-(d_l/d_{lm})^n]d(d_l) \tag{5-47}$$

根据式（5-44），经过时间 τ 蒸发以后，所剩下的液滴直径为

$$d_l = (d_{l,0}^2 - K_l\tau)^{1/2} \tag{5-48}$$

由上式可见，在时间 τ 以后凡是颗粒直径小于 $(K_l\tau)^{1/2}$ 的油滴均已全部蒸发完。那么此时的单个液滴体积为

$$V_\tau = \frac{\pi}{6}(d_l^2 - K_l\tau)^{3/2} \tag{5-49}$$

即在时间 τ 以后没有蒸发完的所有液滴的总体积，可由式（5-47）和式（5-49）乘积并积分算得

$$V_\tau = \int_{(K_1\tau)^{1/2}}^{\infty} - n\frac{d_1^{n-4}}{d_{1m}^n}(d_1^2 - K_1\tau)^{3/2}\exp[-(d_1/d_{1m})^n]\mathrm{d}(d_1) \qquad (5\text{-}50)$$

实验表明，当 $3<n<4$ 时，在蒸发过程中 d_{1m}和 n 几乎保持不变。图 5-20 给出了式（5-50）的图解积分结果。同时，在图中亦给出了在时间 τ 后完全蒸发完的油滴颗粒直径数。

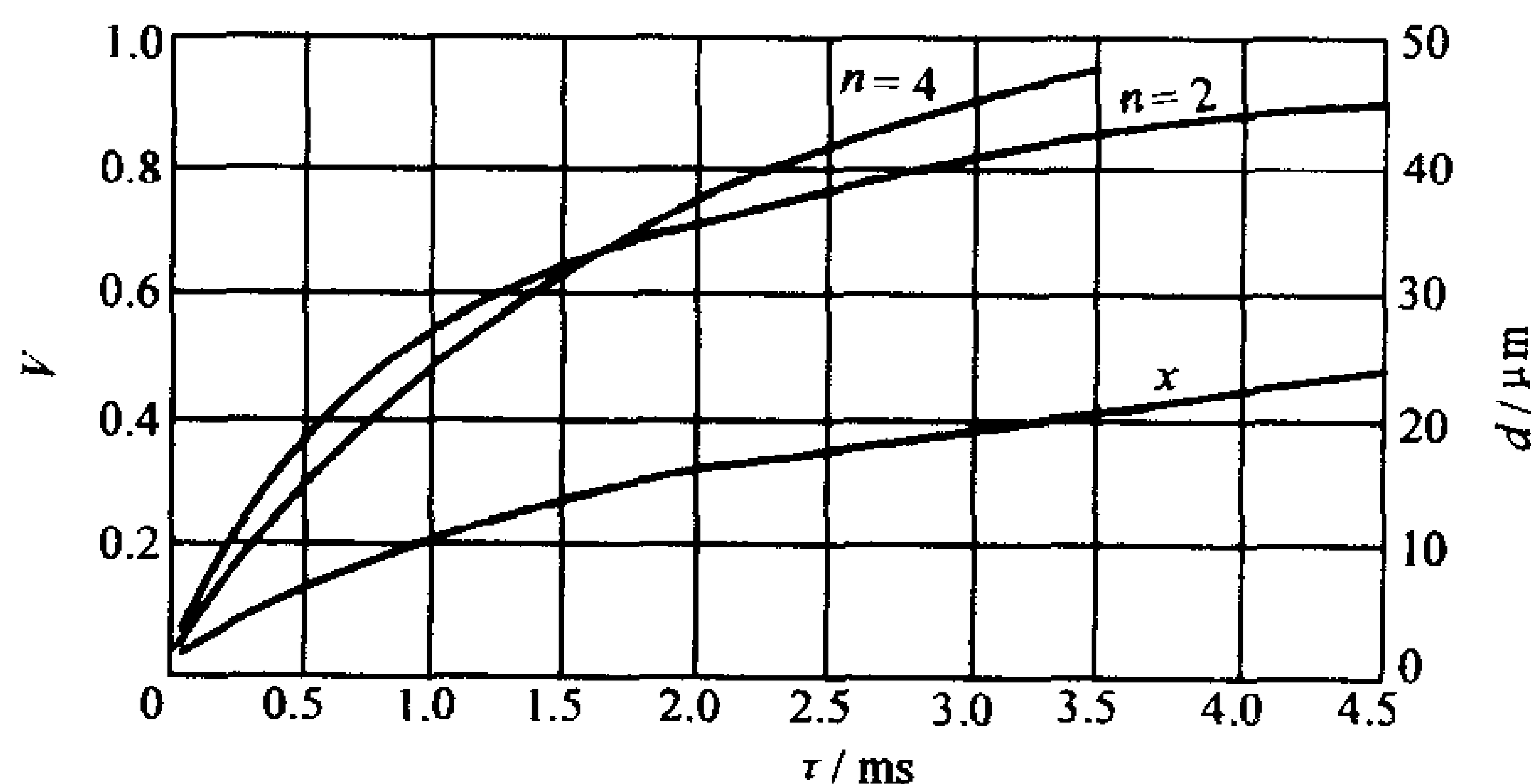


图 5-20　经过 τ 时间后无蒸发的不同尺寸液滴的百分含量（按体积计）和液滴直径数

从式（5-50）中可看出，对于雾化均匀度差的油雾（即具有较小 n 值），在其蒸发初始阶段具有较快的蒸发速度，这将有利于燃料的迅速着火；但当其60%（按体积计）的燃料被蒸发完后，蒸发速度就变慢。但这时雾化均匀度好的油雾却蒸发得快了。这说明了雾化均匀度差的油雾，虽然其初始蒸发速度很快，但蒸发完所需时间却较长；反之，雾化均匀度好的燃料，最初蒸发虽较慢，但蒸发过程却结束得较早。因此，为了缩短蒸发时间及加速燃烧过程，应要求油雾的雾化均匀度好些。另外，初即阶段蒸发快的油雾还可能会形成过浓的可燃混合气而使着火困难。

5.4.5　液滴非稳态蒸发的数值计算

对于液滴非稳态蒸发过程数值求解方法是随着计算机技术的发展而逐渐成熟的一项新方法。数值计算方法的产生使得原本在实验和数值分析法计算中很难获得的数据。可通过数值计算获得，使液滴非稳态蒸发过程的深入成为可能。劳（Law）和希基尔（Chigier）等报道了用比较简化方法对液滴非稳态蒸发过程进行求解。鲁科兹布鲁特（Reuksizbulut）对在有对流条件液滴的蒸发进行了数值计算，并提供了实验结果。德瓦尔（Dwyer）对液滴的非稳态蒸发和燃烧过程进行了详细计算。

图 5-21 是鲁科兹布鲁特利用数值计算方法获得的甲醇液滴在 $Re=100$ 和气

流温度 $T_\infty = 800\text{K}$ 时的流线和等温线。图中 θ 是量纲为一的温度，$\theta = \frac{T}{T_\infty}$；图的上半部显示了流线，下半部显示了等温线。由图可见，由于液滴蒸发的原因，液滴后流线显示的尾迹不是完全封闭在水平轴线附近留有一些缝隙，并且还可明显看出液滴蒸发使一些流线产生于液滴表面。液滴的等温线显示液滴的迎流面等温线梯度较陡，因为此处传热速率明显较高。

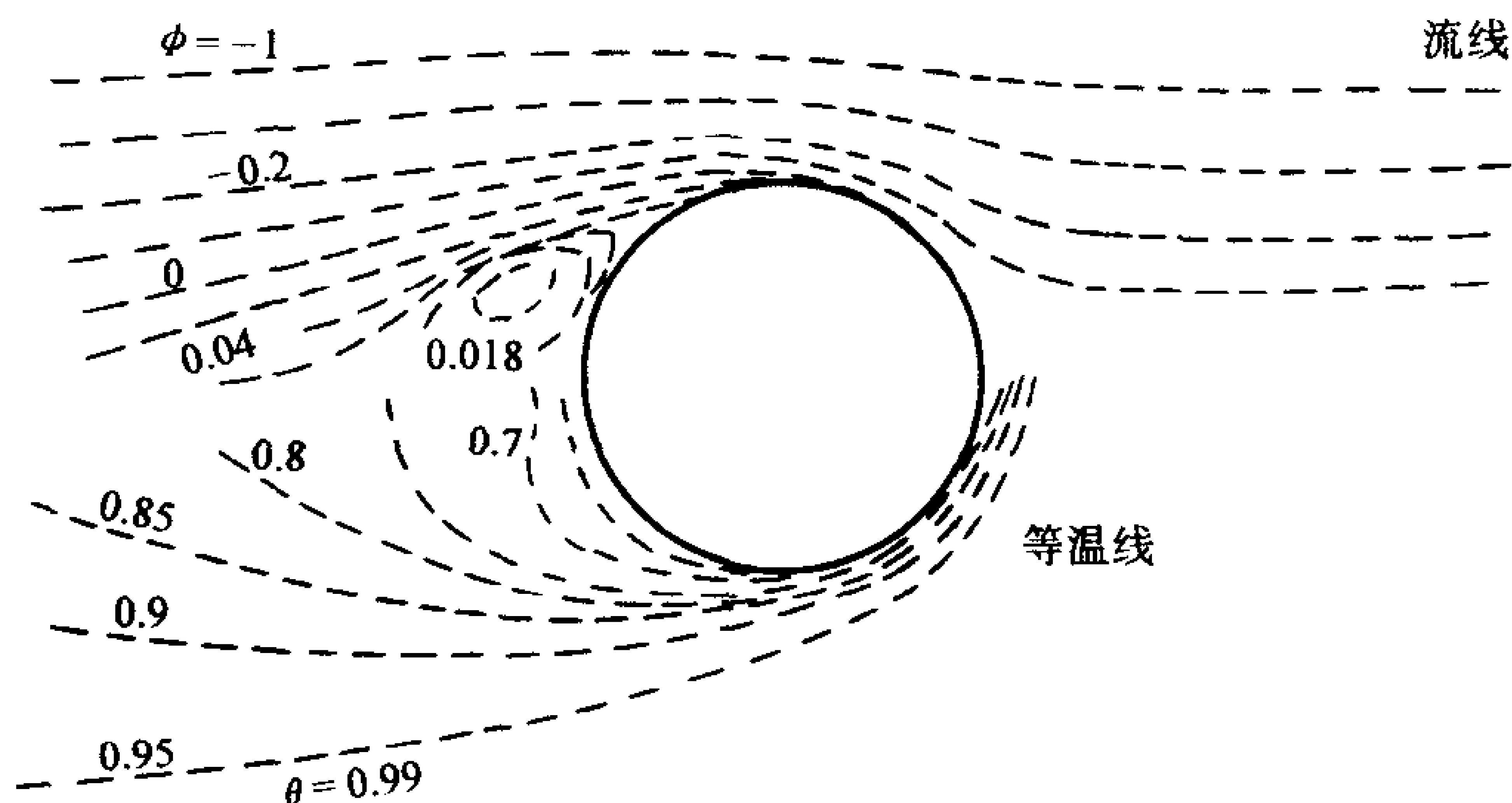


图 5-21　甲醇液滴在高温气流中的流线和等温线

5.5　燃料液滴的扩散燃烧

燃料液滴的燃烧是一个涉及同时发生热量、质量和动量交换以及化学反应的复杂过程，影响燃料液滴燃烧的主要因素是：液滴尺寸、燃料成分、周围气体成分、温度和压力及液滴和环境气体间的相对速度等。

5.5.1　相对静止环境中液滴的扩散燃烧

相对静止的燃料液滴燃烧时，可看成液滴被一对称的球形火焰包围，火焰面半径 r_f 通常比液滴半径 r_l 大得多。静止条件下的液滴燃烧属于扩散燃烧。如图 5-22 所示。燃料液滴蒸气从液滴表面向火焰面扩散，而空气则由外界向火焰面扩散。对于燃油，在 $r = r_f$ 处，油气混合物达到化学计量数配比（即 $\alpha = 1$），在此处着火燃烧，形成了火焰锋面。理想情况下，可假设火焰锋面的厚度为无限薄，亦即反应速度无限快，燃烧在瞬间完成。由图可见，火焰面上，燃油蒸气和空气的质量分数（m_{lg}和 m_{xg}）为零。而燃烧产物的质量分数 $m_{pr} = 1.0$。所以，火焰面把燃油蒸气和氧完全隔开。在火焰面内侧只有燃油蒸气，而没有氧气，燃油蒸气自液滴表面向外扩散，因而它的含量向着火焰面逐渐降低，在火焰面（燃烧区）上几乎等于零。在火焰面外侧，则相反，只有氧气而无燃油蒸气，氧气不断地向着火焰面扩散，故在火焰面上氧气含量亦几乎等于零。燃烧

生成的高温燃烧产物则向火焰面内外两侧扩散，而燃烧产生的热量亦同时向火焰面两侧传递。液滴受到火焰传递来的热量使其温度升高并蒸发汽化，在平衡蒸发状态时，液滴温度几乎接近于燃油的沸点。在火焰面上温度为燃烧温度，该处温度最高。一般说，火焰面对液滴的辐射换热量是不考虑的，因此这里燃烧温度亦就是理论燃烧温度。

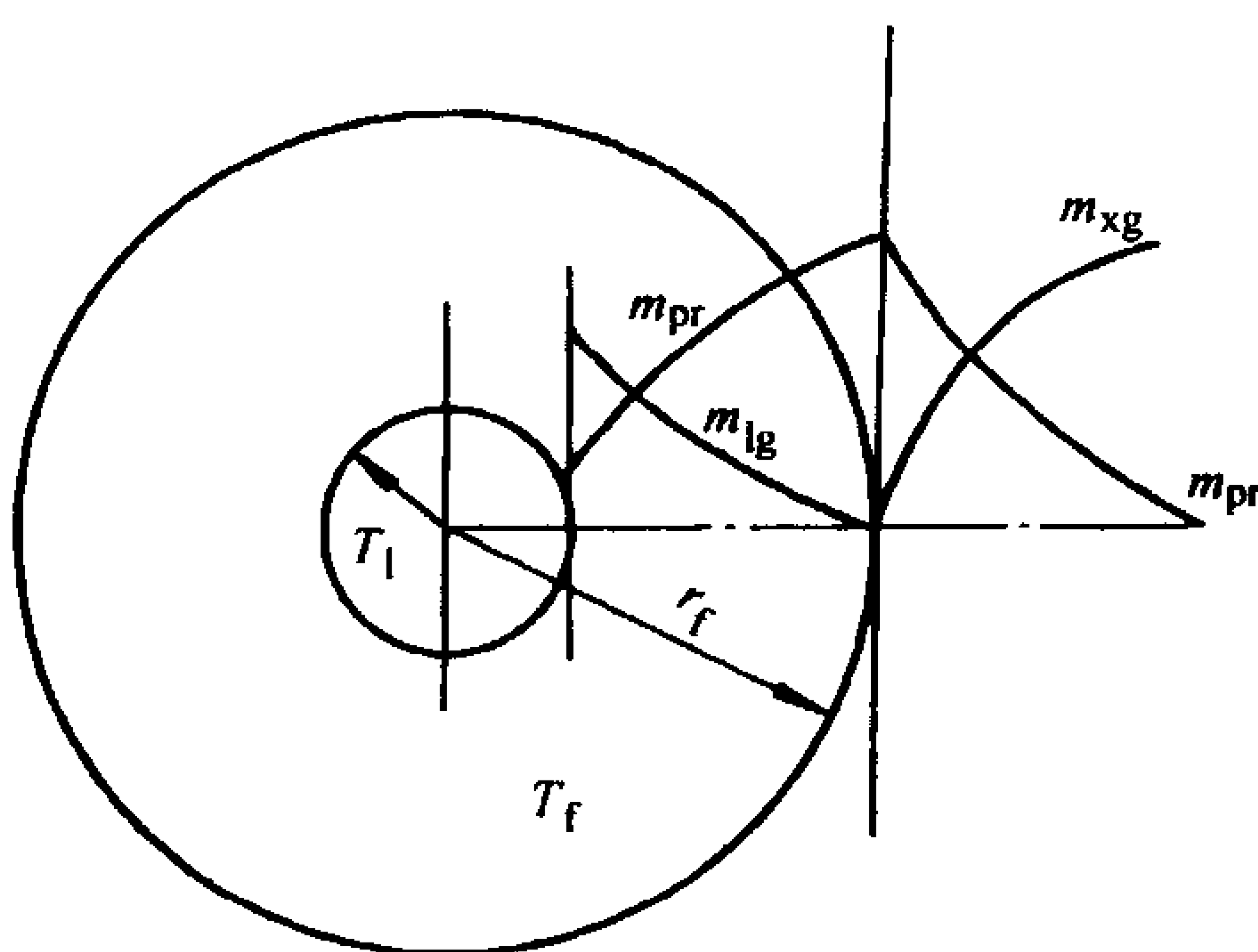


图 5-22 液体燃料扩散燃烧模型

从上述分析中可看出，液滴扩散燃烧速度完全取决于燃油蒸气从液滴表面向火焰面扩散的速度。在平衡蒸发时燃油蒸气的扩散速度等于其蒸发速度。所以，液滴的燃烧速度亦可由其蒸发速度来决定。这样液滴的燃烧速率可根据式(5-29)计算

$$q_{ml,0} = \frac{4\pi\lambda_g D}{c_{pg}} \frac{1}{\dfrac{1}{r_l} - \dfrac{1}{r_f}} \ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right] \tag{5-51}$$

式中 $q_{ml,0}$是液滴在静止环境的燃烧速率，单位为 kg/s。显然，在液滴扩散燃烧时，液滴的蒸发速度，亦即单位时间内油气蒸发量，与周围向火焰面扩散的氧气量，或者说氧的扩散速度，有着如下的关系

$$4\pi r^2 \rho_{O_2} D_{O_2} \frac{dm_{O_2}}{dr} = \beta q_{ml,0} \tag{5-52}$$

式中 D_{O_2}——氧分子的扩散系数；

m_{O_2}——氧的质量分数；

β——氧与燃油的化学计数数比。

对上式从 r_f 积分到无穷远处，并考虑焰锋面上的氧浓度为零，则火锋面半径为

$$r_f = \frac{\beta q_{ml,0}}{4\pi \rho_{O_2} D_{O_2} m_{O_2\infty}} \tag{5-53}$$

将 r_f 代入式 (5-51)，经整理可得液滴的燃烧速率

$$q_{ml,0} = 4\pi r_l \left\{ \frac{\lambda_g}{c_{pg}} \ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right] + \frac{\rho_{O_2} D_{O_2} m_{O_2\infty}}{\beta} \right\} \tag{5-54}$$

液体液滴燃烧速度常数 K_0 在稳定状态时可由下式计算

$$K_0 = \frac{8}{\rho_l} \left\{ \frac{\lambda_g}{c_{pg}} \ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right] + \frac{\rho_{O_2} D_{O_2} m_{O_2\infty}}{\beta} \right\} \tag{5-55}$$

式中　K_0——静止环境中的燃烧速率常数，单位为 m^2/s。

液滴在燃烧过程中其直径在不断地缩小，因而减少的燃油质量应等于其比燃烧速率，即

$$q_{m1,0} = -\rho_1 \frac{dV}{d\tau} = -\frac{\pi d_1 \rho_1}{4}\frac{d(d_1^2)}{d\tau} \tag{5-56}$$

式中　$V=\frac{1}{6}\pi d_1^3$——球形液滴的体积。

根据式（5-54）、式（5-55）和式（5-56），可得到

$$d(d_1^2) = -K_0 d\tau \tag{5-57}$$

则从初始直径为 $d_{1,0}$的液滴燃烧到直径为 d_1 时所需的燃烧时间应为

$$\tau = \frac{d_{1,0}^2 - d_1^2}{K_0} \tag{5-58}$$

从中可以发现液滴蒸发所需时间与液滴燃烧所需时间都遵循着同一个规律：直径平方—直线规律，亦就是液滴直径的平方随时间的变化呈直线关系。若令式（5-59）中 d_1 为零，则可求得液滴燃尽所需时间为

$$\tau_b = \frac{d_{1,0}^2}{K_0} \tag{5-59}$$

上式虽然形式与计算液滴完全蒸发时间的式（5-37）相同，但 K_0 比 $K_{1,0}$多考虑了氧的扩散影响。液滴燃尽所需时间与液滴初始直径平方成正比的特性表明，液滴初始直径增大一倍，燃尽时间就将延长四倍。由此可见，燃料的雾化质量对液体燃料燃烧的影响是很大的。通常 K_0 值应根据具体燃烧条件用试验加以确定。由于试验条件不同所得的 K 值相差颇大，在表 5-3 中示出了不同单颗燃料的实验结果供定性参考。当 $Le=1$，$B_T=B$，则以上各种公式可代入 B 值进行求解比用K_0 值更能体现具体燃烧条件。

表 5-3　不同燃料的 K_0 值

燃料种类	酒　精	汽　油	煤　油	轻柴油	重　油
燃烧常数 $K_0/(m^2/s)$	1.6×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.12×10^{-5}	1.11×10^{-5}	0.93×10^{-5}

研究发现，对于前述理想状态的相对静止环境中液滴的扩散燃烧，过程中在液滴火焰面处的烟温等于燃料燃烧的理论燃烧温度，即

$$T_f = T_a \tag{5-60}$$

式中　T_f、T_a——分别是燃料的火焰温度和理论燃烧温度，单位为 K。

实际上由于反应不可能瞬时在一个火焰面内完成而具有一定厚度的反应体积以及辐射散热等等，往往使 $T_f < T_a$。

5.5.2 强迫对流环境中液滴的扩散燃烧（折算薄膜理论）

实际燃烧过程中，燃料液滴和气流之间总是存在着相对运行，如当液滴从喷嘴喷出时，喷射速度不等于周围气流的速度；在湍流气流中（实际燃烧装置中多为湍流），液滴的质量惯性比气团大得多，因此液滴总是跟不上气团的湍流脉动，相互间存在着滑移速度。如图 5-23 所示，当液滴气间有相对运动时，前面关于球对称的假设是不适用的。也就是说，在对称球面上，浓度、温度等不再相等，斯蒂芬流也不再保持球对称。为处理这个复杂得多的问题，如上节所述工程常用所谓“**折算薄膜**”来近似处理。

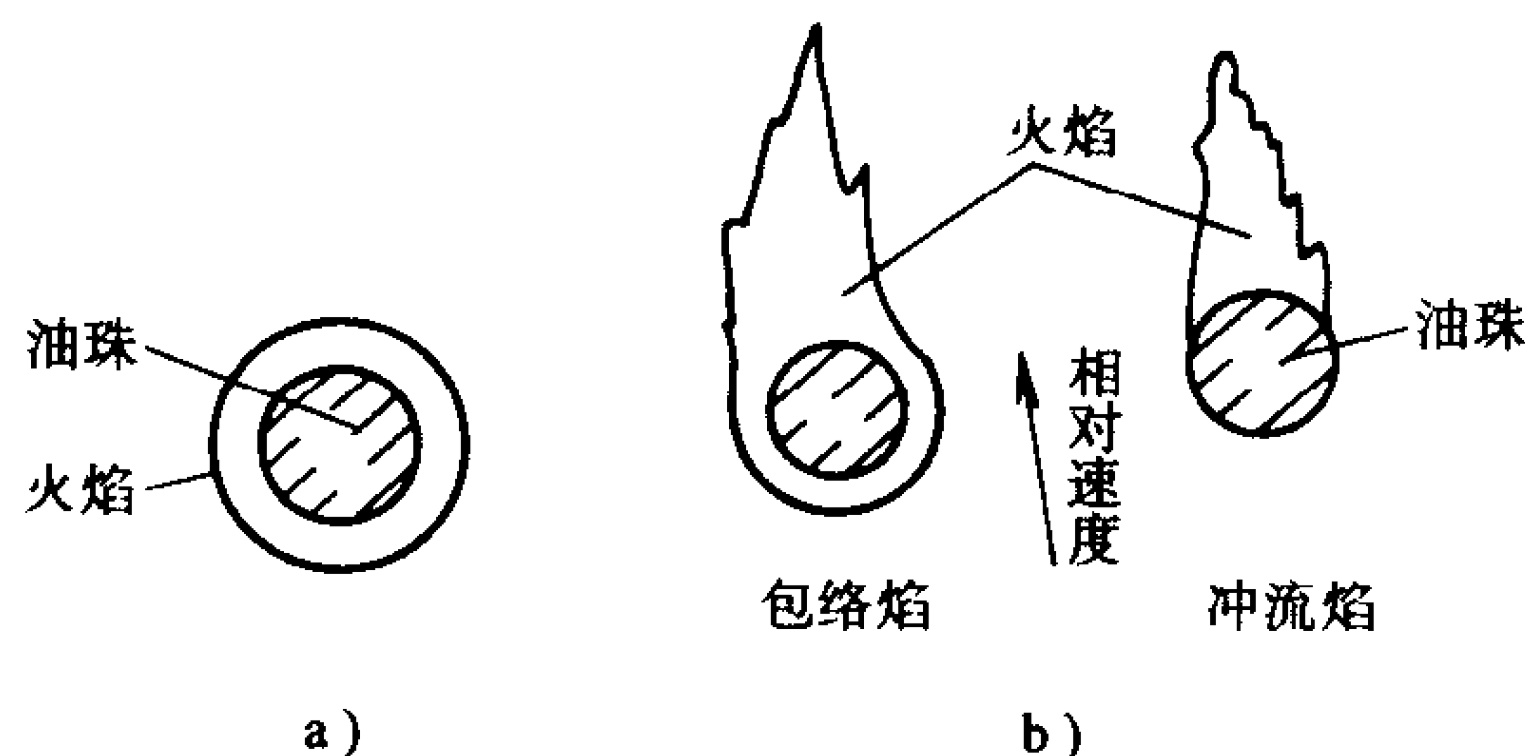


图 5-23 单个液滴的燃烧
a) 没有相对运动的情况 b) 有相对运动的情况

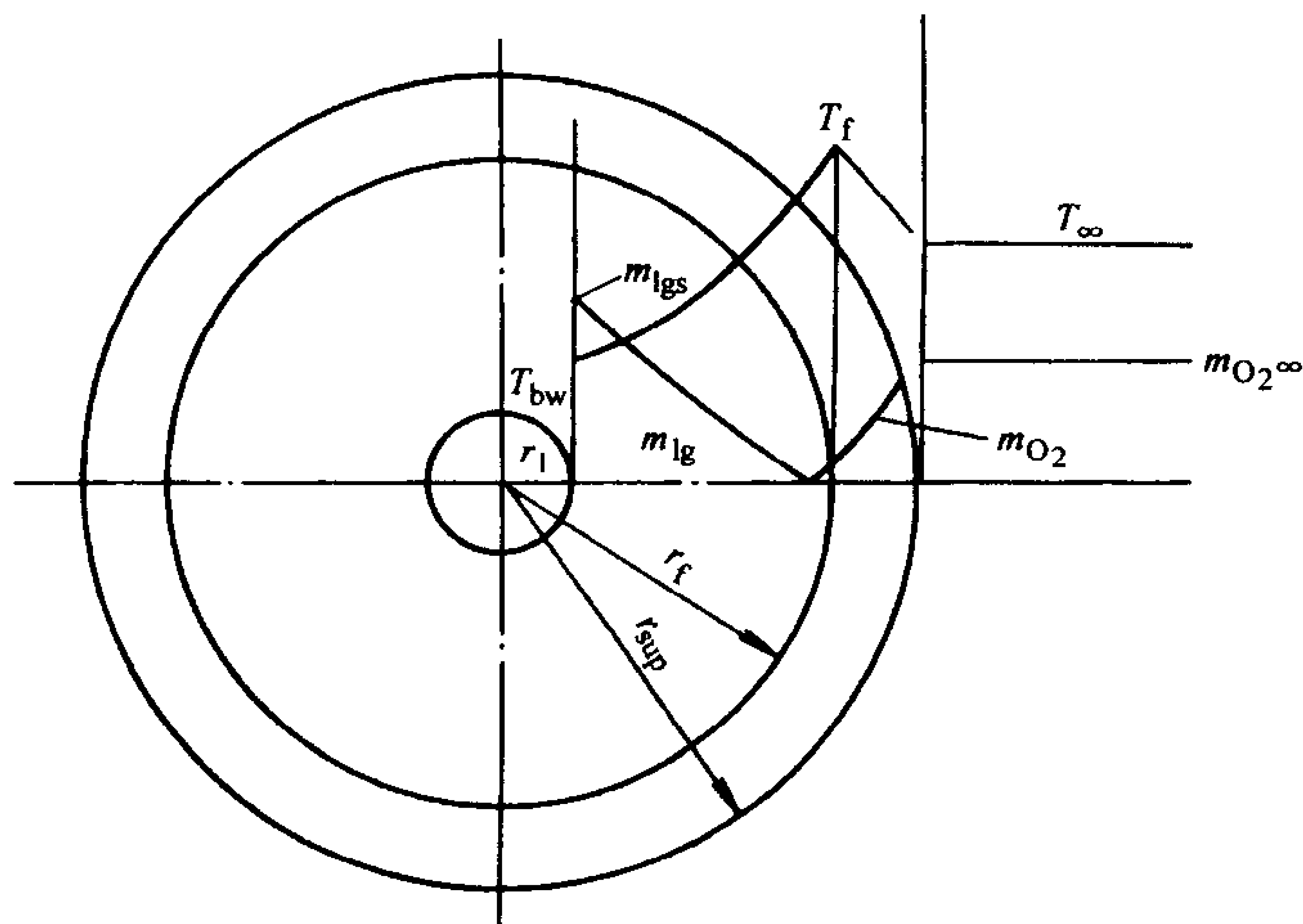


图 5-24 液滴燃烧模型示意图

对不考虑辐射加热的稳定燃烧。由图 5-24 的液滴燃烧模型示意图可见，此时有两个折算边界层厚度，一为流动时折算边界层厚度 r_{sup}，另一为油气燃烧的火焰面厚度 r_f。因为燃烧过程取决于油气和氧气在 $\alpha=1$ 的面上的相互扩散，因而可以设想 $r_f<r_{sup}$，并且 r_f 和 r_{sup} 同时减少。则根据液滴蒸发的式（5-40），可

得液滴在 r_f 处的燃烧速率计算公式

$$q_{ml} = 4\pi \frac{\lambda_g}{c_{pg}} \frac{1}{\frac{1}{r_l} - \frac{1}{r_f}} \ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right] \tag{5-61}$$

周围氧气向火焰面的扩散速率为

$$q_{ml} = 4\pi \frac{1}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_{sup}}} D_{O_2}\rho_{O_2}\ln(1 + m_{O_2\infty}/\beta) \tag{5-62}$$

联列式（5-61）和式（5-62）可得

$$\frac{r_f - r_l}{r_{sup} - r_f}\frac{r_{sup}}{r_f} = \frac{1}{Le}\frac{\ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right]}{\ln\left(1 + \frac{m_{O_2}\beta}{B}\right)} \tag{5-63}$$

若当速度不大，$Nu_{s,0}\approx 2$，$Nu_s = 3.7$，则 $\frac{r_{sup}}{r_l} = \frac{1}{1 - \frac{Nu_{s,0}}{Nu_s}} = 2.17$。根据计算，式（5-62）右边数值常大于13。则可推得 r_{sup}与 r_f 数值接近，则式（5-62）可改写成

$$q_{ml} = 4\pi \frac{Nu_s r_l}{2}\left\{\frac{\lambda_g}{c_{pg}}\ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right] + \frac{\rho_{O_2}D_{O_2}m_{O_2\infty}}{\beta}\right\} \tag{5-64}$$

对于液滴直径在燃烧过程不断减少的轻油，燃烧速度常数 K 为

$$K = \frac{4Nu_s}{\rho_l}\left\{\frac{\lambda_g}{c_{pg}}\ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right] + \frac{\rho_{O_2}D_{O_2}m_{O_2\infty}}{\beta}\right\} \tag{5-65}$$

则液滴燃烧时间为

$$\tau = \frac{d_{l,0}^2 - d_l^2}{K} \tag{5-66}$$

则燃尽时间为

$$\tau_0 = \frac{d_{l,0}^2}{K} \tag{5-67}$$

对重油、渣油等，燃烧过程滴径变化不大，而只是其密度变化。则液滴的燃烧时间为

$$\tau = \frac{(\rho_{l,0} - \rho_l)c_{pg}d_{l,0}^2}{6\lambda_g Nu_s \ln\left[1 + \frac{c_{pg}(T_f - T_{bw})}{L_{lg}}\right]} \tag{5-68}$$

5.5.3 液滴扩散燃烧的有关实验和理论研究

除上述有关理论研究外，另一些研究者对单液滴燃烧进行过较深入的实验研究并总结出相应的理论。在此对这些实验和理论作一介绍。

在自然或强迫对流作用下的液滴，由于自流或强迫对流的作用破坏了燃烧的球对称，使火焰不再是球形。因此对液滴的燃烧速率的计算，就要求解能量方程、连续方程和纳维-斯托克斯方程。但由于纳维-斯托克斯方程的边界条件很复杂的，而阿累尼乌斯方程的指数形式和纳维－斯托克斯方程中的惯性项会出现非线性。所以不可能得到燃料液滴的分析解。

至今，自然对流对燃烧速率的影响主要用实验方法获得，通过实验得到经验关联式来分析计算，其中常用的计算液滴燃烧速率的办法有

（1）斯波尔丁（Spalding）经验关联式

$$q_{ml} = 0.45\frac{\lambda_g}{c_{pg}}B^{\frac{3}{4}}_{T}\left(\frac{gd_l^3}{a^2}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{5-69}$$

式中　a——混合气体热扩散率。

该式适用于$0.25<B_T<3$这个范围。

（2）阿戈斯通（Agoston）等人的经验关联式为

$$q_{ml} = q_{ml,0}\left(1+\frac{0.20}{B_T^{0.44}}Gr^{0.3}\right) \tag{5-70}$$

其中，计算物性和 Gr 时采用对数平均温度。强迫对流环境下液滴的燃烧除前述的折算薄膜理论外，还有许多研究者对此进行了较深入的实验和理论研究。表5-4列出研究者对强迫对流下液滴燃烧速率的某些经验或半经验公式。

表 5-4　强迫对流情况下燃烧速率的各种关系式

研究者	实验条件	经验或半经验关系式
佛劳斯林(Frossling)	室温下，硝基苯、樟脑、水，$2<Re<800$	$q_{ml}=q_{ml,0}(1+0.276Re^{1/2}Sc^{1/3})$
雷扎德(Ranzand)	473K 以下的环境温度	$q_{ml}=q_{ml,0}(1+0.3Re^{1/2}Sc^{1/3})$
阿戈斯通(Agoston)	2200～2920K，甲醇和乙醇在模型球不燃烧	$q_{ml}=q_{ml,0}(1+0.24Re^{1/2})$
斯波尔丁(Spalding)	模型球法，$800<Re<4000$，$0.6<B<5$	$q_{ml}=0.53B_T^{3/5}Re^{1/2}\frac{\mu}{d_l}$
豪(Haw)	对燃烧滴	$q_{ml}=q_{ml,0}(1+0.22Re^{1/2})$

由表可见，在强迫对流环境下液滴燃烧速率随 Re 数的增大而提高。这是因

为随 Re 数的增大火焰外边缘驻膜厚度的减小，从而使火焰表面氧含量加大，致使火焰与液滴表面之间的距离减小。表 5-5 给出燃烧常数与液滴和周围气体之间相对速度的关系。

表 5-5　周围气体的速度对燃烧常数的影响

研　究　者	相对气流速度	式（5-66）燃烧常数 K 变化量
戈德史密斯	周围气体速度从 0～400mm/s	K 增加 36%
熊　　谷	周围气体速度 0～450mm/s	K 增加 38%
马斯丁	周围气体速度从 0～150mm/s，炉温 = 973K	K 增加 10%

对液滴在振动空气场中燃烧的情形，熊谷和矶田得出了如下关系式：

$$K_z = K + A_1 f p^2 (A_2 - f p^2) \tag{5-71}$$

式中　K_z——有振动时的燃烧常数，单位为 m^2/s；

A_1，A_2——实验常数；

f——振动频率，单位为 Hz；

p——空气振幅。

对处于强迫对流条件下的液滴来说，另一个相当重要的空气动力学的效应，是燃烧着的液滴和未被点燃液滴两种情况下的阻力系数。蒸发着的液滴的运动方程区别于惰性球运动方程之处，在于前者多出一项，这一项考虑了自液滴表面流出的质量流对惯性力的影响。这会影响液滴的阻力。斯波尔丁研究表明，未被点燃但是蒸发的液滴不断流出的蒸气的动量改变了边界层内的速度剖面，从而引起边界层厚度增加。结果，液滴表面处的摩擦阻力减小。在燃烧着的液滴情况下，由于火焰的膨胀，燃烧产物气体充入尾迹中的低压区，并从而减小了形状阻力。

近年来，在理论方面，液体燃料滴着火和燃烧的非稳态理论在准稳态理论的基础得到发展。由于液体燃料滴的着火和燃烧是非稳态过程，这些现象用建立在稳态假定基础上的理论来较全面加以解释是十分困难的，因此，发展更适当的理论和建立定量的非稳态过程的表达式就很有必要。

把液滴周围气体的质量分数、速度和温度方程写成对时间和空间的有限差分形式。然后用逐步增加时间的办法对这些方程进行数字解。得到的主要结论是：

1）d_1^2 对 τ 关系曲线的斜率值在燃烧的初始阶段不断变化，然后达到等于准稳态理论结果的常数值。

2）燃烧过程中，液滴表面温度值、火焰与液滴直径的比值以及火焰温度值都是变化的。

3）在液滴中心温度升高到液滴表面温度以前，必须经过一段时间。

4）着火过程是从化学动力因素控制转变到扩散控制燃烧的过程，灭火则刚好相反。

珀斯金（Peskin）等根据燃烧化学反应速率为有限值和修改后的火焰表面概念所提出的燃料滴线性和非线性着火理论，就属于这样的理论。从这些理论得知，着火是一个从化学反应动力学控制的燃烧过渡到扩散过程控制的燃烧的非稳态过程，而灭火则是相反的非稳态过程。他们的理论还得出：

1）当液滴的直径减少时，液滴的自燃温度增加。

2）在周围介质中的氧含量较低时，含量大小对自燃温度的影响不大。

3）频率因子、总反应级数、还有活化能、均对自燃温度有强烈的影响。

德瓦尔（Dwyer）等则进一步考虑了液滴内部的对流流动及液滴内温度分布的全过程，对纳维-斯托克斯方程直接求解，对液滴初始阶段中非稳态研究表明，初始的湍流速度加速过程对液滴早期的阻力和传热过程影响很大。

5.5.4 液滴群的燃烧

液体燃料的液滴群燃烧（包括其蒸发）是一个复杂的过程。它不是单个液滴燃烧的简单叠加，也不同于前述两个液滴在无限空间中的蒸发和燃烧，因为此时液滴群中各个液滴相互间要发生干扰，特别是当液滴群十分接近时尤甚。这种相互影响主要表现在相邻液滴间同时燃烧时有着热量的交换，以致减少了每个燃烧液滴的热量散失；相邻液滴间同时燃烧起到了竞相争夺氧气的作用，妨碍了氧气扩散到它们的火焰锋面。前一影响的存在可以促进液滴群的燃烧，使燃烧所需时间比单滴燃烧为少；但后一影响的存在却妨碍了液滴群的燃烧，使燃烧时间延长，甚至可能引起熄灭。液滴群的燃烧主要可分为预蒸发式燃烧、液滴群扩散燃烧、复合式燃烧等三类。

预蒸发式燃烧是在液体燃料的汽化性强，雾化液滴细，相对速度高和进口气流温度高等情况下的燃烧，液滴的蒸发汽化速率远高于氧的扩散速率。因此，液雾在进行燃烧之前已蒸发汽化完毕，故其燃烧受气相扩散燃烧的规律控制，火焰的结构类似于气体燃烧的湍流扩散燃烧。燃油的蒸发过程几乎不影响火焰的长度。

扩散式燃烧是在液体燃料的汽化性差，雾化液滴粗，相对速度低，进口气流温度不高和液滴间距离较大等情况下形成液滴的扩散燃烧。液滴群中每一液滴独立地进行燃烧，其燃烧形式是以单颗液滴燃烧形式进行的。火焰的燃烧过程和蒸发过程几乎是同步的，蒸发过程的快慢控制着整个燃烧过程的进展。因此，为强化燃烧和缩短火焰，必须加速蒸发过程。

复合式燃烧是在由大小不同的液滴组成的油雾中，较小的液滴由喷嘴出来

后很快就蒸发汽化形成一定程度的预混火焰，而较大的液滴则按液滴群扩散方式进行燃烧。复合式燃烧受蒸发因素、湍流因素和反应动力学因素的影响。

实验研究表明，在液滴群燃烧时，液滴燃烧时间仍遵循着前述的直径平方一直线规律。不过此时燃烧速度常数值 K 与孤立单滴燃烧时有所不同。某些研究表明，认为 K 值与压力有关，提出了如下的关系式：

$$d_{l,0}^2 - d_l^2 = f(p)K\tau \tag{5-72}$$

式中　$f(p)$ ——压力 p 的函数，且 $f(p) \leqslant 1$，表 5-6 给出了液滴群燃烧速度常数。

表 5-6　液滴群燃烧时燃烧速度常数值

燃　料	S/mm	$K/(m^2/s)$
n-庚烷	∞	0.97×10^{-5}
	9.5	1.28×10^{-5}
	8.5	1.16×10^{-5}
	7.5	1.23×10^{-5}
甲　醇	5.8	1.28×10^{-5}①
	3.6	0.78×10^{-5}②
	8.7	1.04×10^{-5}
	7.5	1.09×10^{-5}
	5.8	1.08×10^{-5}①
	3.6	0.64×10^{-5}②①

① 火焰部分地合并。

② 火焰完全合并，其余均为单独分开的火焰。

但在实际燃烧过程中液滴群的流量密度和液滴直径是不均匀的。因此，在同一时刻各个液滴的燃烧状况不一样，射流各断面上的燃烧状况也不相同。另外，液滴喷入燃烧室，各液滴将到达各个不同的位置，且燃烧室的温度场不均匀，因此，即使液滴直径相同，在同一时间不同的空间，液滴的燃烧状况也不一样。因此不能简单地用同一个 K 值来进行计算，目前还需借助实验研究。此外，液体燃料的液滴群燃烧的燃烧过程的扩展（即所谓火焰传播）主要是借助于液滴的不断着火、燃烧。液滴的着火是由于周围高温介质所传递的热量，靠液滴本身的蒸发和蒸气的扩散来实现。从图 5-26 中还可看出，液滴群燃烧的燃烧速度一般总比均匀混合气燃烧时为小。这是因为液滴群中液滴的燃烧需经过传热、蒸发、扩散和混合等过程，以致所需时间相对较长。

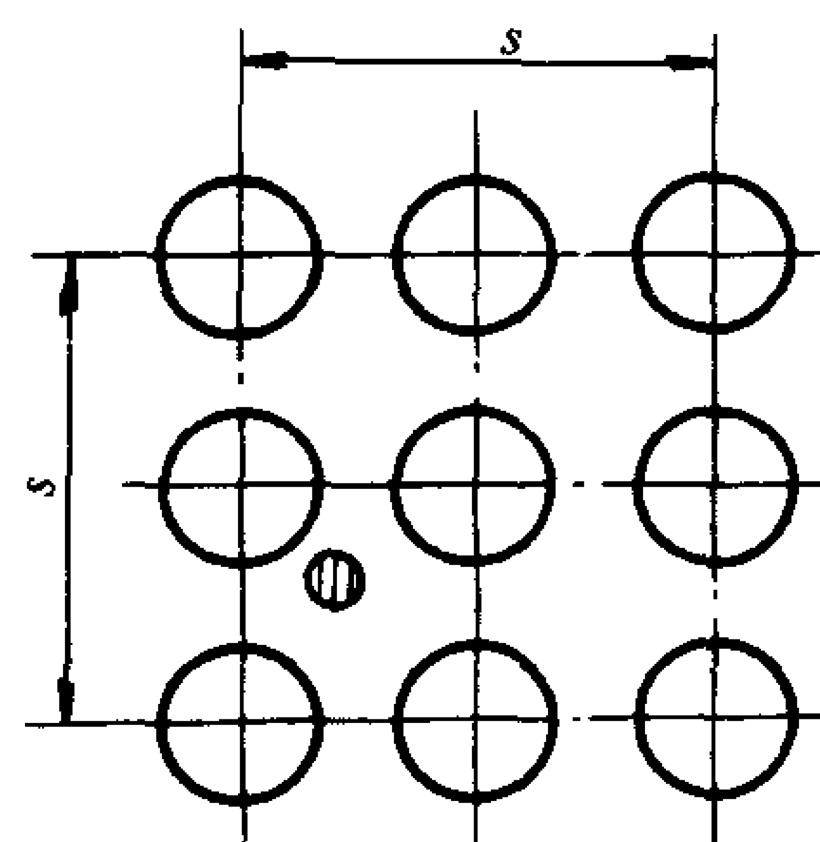


图 5-25　液滴群分布图

液滴群燃烧还有一个显著的特点，就是具有比均匀可燃混合气燃烧更为宽广的着火界限和稳定工作范围（见图 5-26）。这对燃烧室的工作性能来说，具有很实际的意义。它可以在变化较大的工作范围内进行稳定的燃烧。液滴燃烧过程的扩展主要取决于液滴周围的液/气比例（质量比），即局部地区的过剩空气系数。因此，若从燃烧室的整体来说，总的过剩空气系数，虽已超出均匀可燃混合气可以燃烧的界限，但在局部地区仍会有适合液滴燃烧的液/气比（质量比），它可保证燃烧所需空气的及时供应和相邻间液滴的相互传热，以促进燃烧，这样就显然扩大了液滴群燃烧的稳定工作范围。

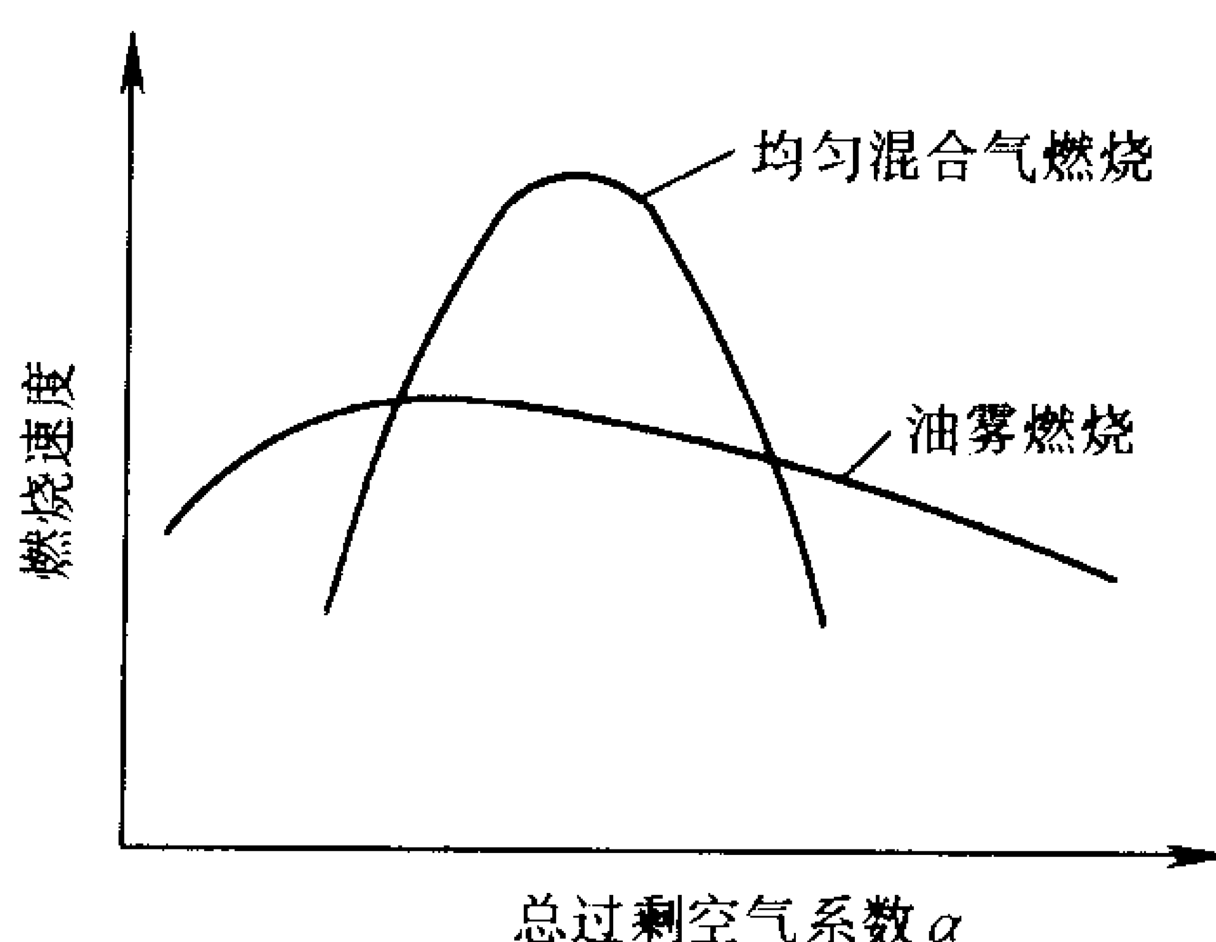


图 5-26 均匀混合气与油雾燃烧的速度与总过剩空气系数间的关系

5.6 喷雾燃烧的理论模型

喷雾燃烧是一个涉及众多影响因素的复杂过程，因而建立起能全面模拟喷雾燃烧过程的理论模型是非常困难。但是随喷雾燃烧实验和理论研究不断深入和发展，目前已发展起几类具有一定特色的喷雾燃烧模型，主要有：雾滴群燃烧模型、局部均相流燃烧模型和分离两相流燃烧模型等。本节将对这些模型作一介绍。

5.6.1 雾滴燃烧模型

雾滴燃烧模型是基于雾滴运动、蒸发和燃烧进行一维分析的模型，包括滴群扩散燃烧模型和滴间扩散燃烧模型等。滴群扩散燃烧模型最早由珀劳伯特（Probert）提出，威廉姆斯（Williams）也对此模型进行发展和应用。滴群扩散燃烧模型认为，滴群燃烧是由许许多多直径不等的油珠扩散燃烧所组成，不考虑油珠与气体之间的相对速度，也不考虑相邻油珠对蒸发过程的影响。滴间燃烧模型是由米塞（Miesse）最早提出，模型认为燃烧在离滴较远的空间中进行。模型基本假设是：液滴蒸发时不形成扩散火焰，燃烧是液滴燃烧室温度和气流速度不变；液滴速度和气流速度相同，蒸发常数不变；初始滴径分布均匀；反应为 n 级反应。在此对常见的滴群扩散燃烧模型给予介绍。

滴群扩散燃烧模型假设滴雾中初始滴径的分布符合 Rosin-Rammler 分布。根据直径平方定律，在任何瞬间 τ，初始直径小于及等于$\sqrt{K\tau}$的液滴都已蒸发完毕，剩下的只有那些初始直径大于$\sqrt{K\tau}$的液滴，这些液滴经过 τ 时间后剩余的

质量百分数为

$$\omega = \int_{\sqrt{K\tau}}^{\infty}\left(\frac{d_l}{d_{1,0}}\right)^3 \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}(R_{1,0})}\mathrm{d}(d_{1,0}) \tag{5-73}$$

式中　ω——液滴经过 τ 时间后剩余的质量百分数。

其中

$$\left(\frac{d_l}{d_{1,0}}\right)^3 = \left(\frac{d_l^2}{d_{1,0}^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(1 - \frac{K\tau}{d_{1,0}^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{5-74}$$

又因

$$\mathrm{d}R = (-n)\left(\frac{d_{1,0}}{d_{\mathrm{lm}}}\right)^{n-1}\left(\frac{1}{d_{\mathrm{lm}}}\right)\mathrm{e}^{-\left(\frac{d_{1,0}}{d_{\mathrm{lm}}}\right)^n}\mathrm{d}(d_{1,0}) \tag{5-75}$$

根据扩散燃烧的概念，燃烧过程与蒸发过程同步，则完全燃烧程度或燃烧效率应为：

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \int_{\sqrt{K\tau}}^{\infty}\left(\frac{d_l}{d_{1,0}}\right)^3 \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}(d_{1,0})}\mathrm{d}(d_{1,0}) \\ &= 1 - \int_{\sqrt{K\tau}}^{\infty}(-n)\frac{d_{1,0}^{n-4}}{d_{\mathrm{lm}}^n}(d_{1,0}^2 - K\tau)^{3/2}\mathrm{e}^{-\left(\frac{d_{1,0}}{d_{\mathrm{lm}}}\right)^n}\mathrm{d}(d_{1,0}) \\ &= 1 - \int_{\sqrt{K\tau}}^{\infty}(-n)\frac{d_{1,0}^{n-4}}{d_{\mathrm{lm}}^n}\left(\frac{d_{1,0}^2}{d_{\mathrm{lm}}^2} - \frac{\tau}{\tau_{\mathrm{m}}}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\left(\frac{d_{1,0}}{d_{\mathrm{lm}}}\right)^n}\mathrm{d}\left(\frac{d_{1,0}}{d_{\mathrm{lm}}}\right)\end{aligned} \tag{5-76}$$

式中

$$\tau_{\mathrm{m}} = \frac{d_{\mathrm{lm}}^2}{K} \tag{5-77}$$

用数值积分法对式（5-77）进行计算，可以得到

$$\eta = \eta\left(n, \frac{\tau}{\tau_{\mathrm{m}}}\right) \tag{5-78}$$

其结果如图 5-27 所示。由图可见液滴特征尺寸 d_{lm}越小，时间 τ_{m} 越短。表明燃烧过程发展越快，效率越高；均匀度指数 n 越小，尺寸分布越不均匀；燃

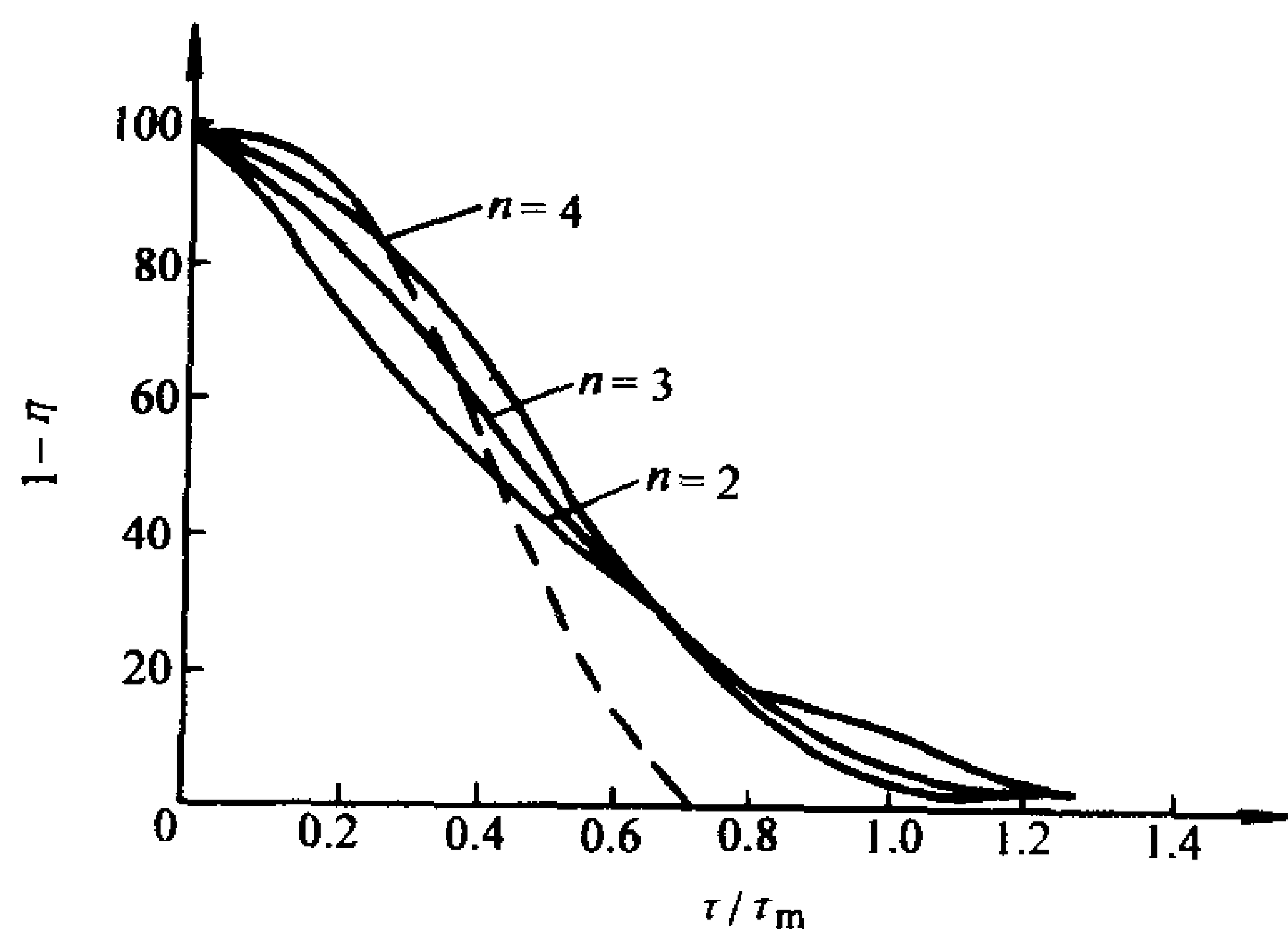


图 5-27　液滴群的燃尽速率

烧后期效率升高缓慢主要是粗大液滴燃烧进程缓慢所致。对于均匀液滴群的燃烧，则有

$$\eta = 1 - \left(\frac{d_1}{d_{1,0}}\right)^3 = 1 - (1 - \tau/\tau_m)^{3/2} \tag{5-79}$$

由图可见，均匀液滴群的效率上升最快，表明液滴燃烧得最快。因此，从提高燃烧效率角度希望液滴既细又均匀。但实际上的燃烧完全度应低于按上述模型估算的燃烧完全度。

5.6.2 局部均相流（LHF）模型

1. 局部均相流模型概述

局部均相流喷雾燃烧模型是借助于计算机数值模拟技术研究液雾燃烧各种特性的一种新方法。与雾滴燃烧模型相比，局部均相流模型考虑了气-液两相间的相互耦合及燃烧空间分布的不均匀性。

局部均匀相流（LHF）模型，又称为“无滑移”模型。它是忽略气相和凝聚相间的滑移，用局部均相流（Local Homogenous flow）来计算湍流喷雾火焰长度的方法。模型假设：流场中各点的两相处于动力学及热力学平衡状态，即在流动中的每一点上，两相具有同样的速度和温度，并处于相平衡。严格地讲，这种模型只适用于液滴尺寸非常小的情况。这个方法最早由哲林（Thring）和纽拜（Newby）提出。斐哲（Feath）等发展了这个理论，所预测到的速度和温度水平也令人满意的。

局部均相流模型是在湍流模型的基础发展起来的，Feath 认为模型所涉及的连续性方程、动量方程、混合分数方程、湍流动能方程、湍流耗散率方程和混合分数脉动方程均可写成统一的 k-ε-g 通用方程形式，下式给出了定常、二维、轴对称流动情况的柱坐标系通用形式

$$r\frac{\partial(\overline{\rho}\tilde{u}_x\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{\rho}\tilde{u}_r\phi)}{\partial r} = \frac{\partial\left(\dfrac{r\mu_T\partial\phi}{\sigma_\phi\partial r}\right)}{\partial r} + rS_\phi \tag{5-80}$$

式中 ρ——流体密度，单位为 kg/m^3；

u_x、u_r——轴向和径向速度，单位为 m/s；

μ_T——湍流粘度，σ_ϕ 是表面张力，单位为 N/m；

上标（—）——表示时间平均值；

上标（~）——表示密度加权平均值；

ϕ、S_ϕ——见表 5-7。

对于物理量 q，有

$$\overline{q} = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N} q^{(p)} \tag{5-81}$$

$$\tilde{q}=\frac{1}{\rho}\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{p=1}^{N}\rho^{(p)}q^{(p)} \qquad (5\text{-}82)$$

表 5-7　局部均相流模型通用方程的 ϕ 和 S_ϕ 系数

方　程	ϕ	S_ϕ				
气相连续性	l	0				
气相动量	$\bar{u}$	$\alpha(\rho_\infty-\bar{\rho})$				
混合分数	$\tilde{f}$	0				
湍流动能	k	$\mu_1\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial r}\right)^2-\bar{\rho}\epsilon$				
湍流耗散率	ϵ	$C_{\epsilon1}\mu_T\frac{\epsilon}{k}\left(\frac{\partial\bar{u}}{\partial r}\right)^2-C_{\epsilon2}\bar{\rho}\frac{\epsilon}{k}$				
F 脉动均方差	g	$C_{g1}\mu_T\left(\frac{\partial\tilde{f}}{\partial r}\right)^2-C_{g2}\bar{\rho}\tilde{f}\frac{\epsilon}{k}$				
C_μ	$C_{\epsilon1}$	C_{g1}	$C_{\epsilon2}=C_{g2}$	σ_k	σ_ϵ	$\sigma_f=\sigma_g$
0.09	1.44	2.8	1.87	1.0	1.3	0.7

表中　α——颗粒数密度，单位为 $1/m^3$；

E_k——湍流动能，单位为 J/kg；

ϵ——湍流动能耗散率，单位为 W/kg；

f——混合分数，$f=\dfrac{\beta-\beta_2}{\beta_1-\beta_2}$；

下标 1、2——分别表示燃料和氧化剂进口处条件；

β——Schrab-Zeldovich 耦合参数，$\beta=C_1-C_2/r_f$；

g——混合分数脉动的平方根。

2. 局部均相流（LHF）模型的应用

图 5-28 给出了在压力雾化和 3MPa 空气环境下 n-戊烷喷雾燃烧过程用局部均相流（LHF）模型的计算结果。由图可见，混合分数与气体组分、密度和温度等参数具有内在的联系。在计算中，对于高混合分数的区域可取得满意的结果；对于低混合分数的区域可假定区域内为局部热动力学平衡，并利用 Gordon-McBride 算

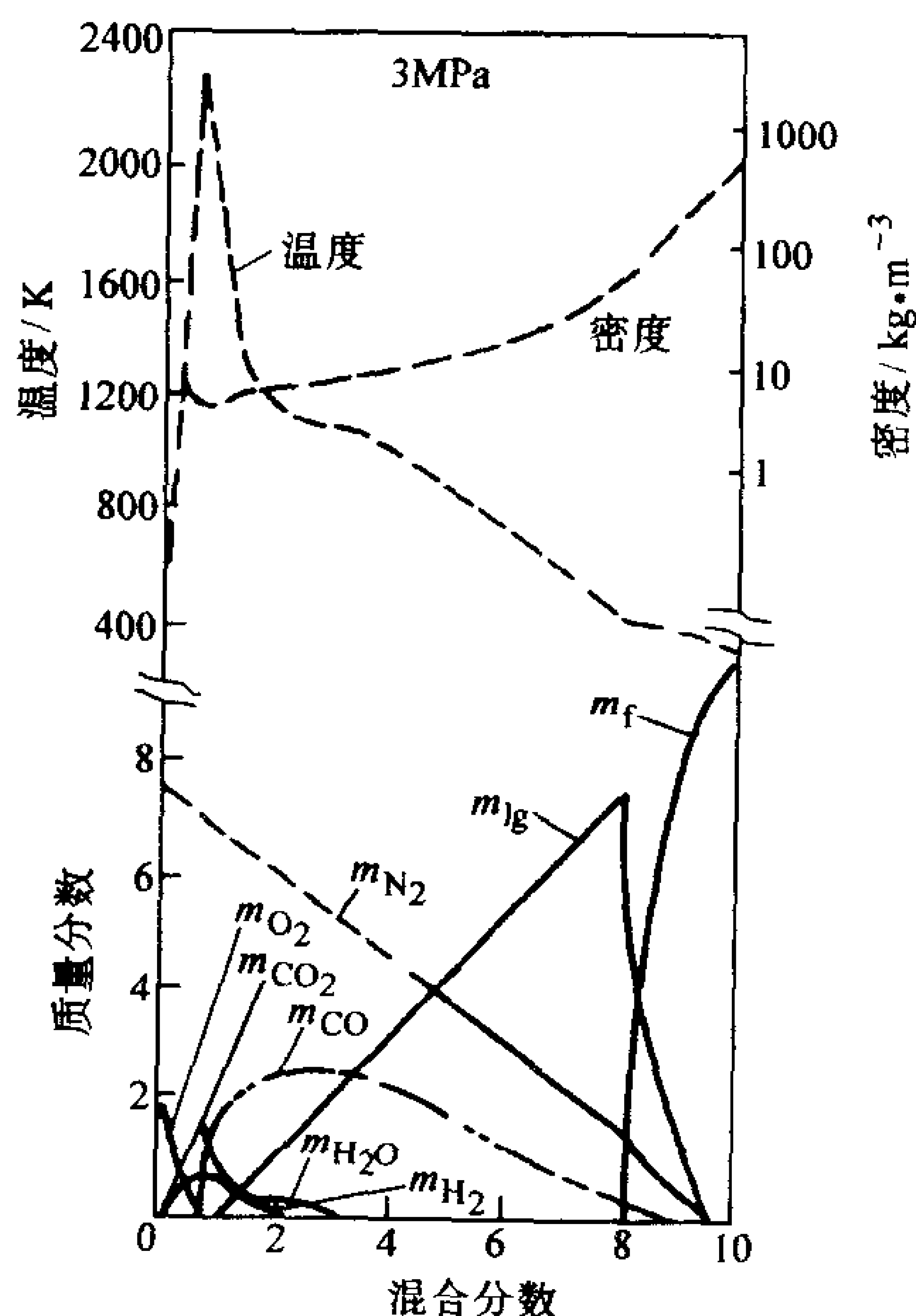


图 5-28　局部均相流模型计算结果

法，计算结果也与实际较吻合，图中的结果表明，对于某些复杂的现象可用局部均相流模型给予简化计算。但由于局部均相流模型未能真正考虑液滴与气相的相对速度的影响，它的应用范围受到限制。

5.6.3 分离两相流（SF）模型

5.6.3.1 分离两相流（SF）模型分类

由于局部均相流模型未能真正考虑液滴与气相对燃烧速度的影响，使得模型应用范围受到限制偏差也较大。为解决这一问题，研究者又发展了分离两相流燃烧模型。它考虑了两相间有限的输运特性，是目前发展较为合理的模型，将两相流的湍流模型与浓度、温度与速度梯度等联系起来考虑的研究方法近年发展非常迅速。在工程上主要应用这类模型。这类模型可分为以下三类。

1. 离散液滴（DDM）模型

目前绝大多数喷雾燃烧模型都是采用离散液滴模型。这种模型将液雾分成有代表性的几组离散液滴在全流场中的运动和输运。气相守恒方程则用欧拉方法表述。液滴对气相的影响则在气相守恒方程中加入相应的源项来考虑。这种模型的优点是，能较好地描述液滴的状态及液滴与气相之间的相互作用，并且能够消除由于液相流动解中的数值扩散所引起的误差。缺点是模拟液滴在流场中的湍流扩散能力较差，需要加以特殊考虑。这种模型又叫**轨道模型**。

2. 连续液滴（CDM）模型

这个模型首先是由威廉姆斯（F.A.Williams）提出，与离散液滴模型中只有少数几组液滴来代表液雾的情况不同，在连续液滴模型中采用连续统计分布函数来描述液雾。例如，位于 x 附近的 dx 空间范围内、速度在 u 附近的 du 范围内、液滴半径在 r 附近在 dr 范围内的化学组元 j 的液滴的概率数，因而连续液滴模型就可归结为求解 f_j 的时间变化率方程。连续液滴方法最好应用在只需考虑少数几种现象，例如单一弥散的非蒸发颗粒等。当液滴的尺寸、浓度、温度必须考虑时，分布函数的维数增加，会使计算机的存贮量难以负担。

3. 连续性表述（CFM）模型

这种模型除了把气相流体作为连续介质外，把液雾亦当作拟连续介质或拟流体，设其在空间中有连续的速度和温度分布及等价的输运性质。这种模型的优点是两相的控制方程是相似的，并能较好地模拟液雾的湍流扩散。其缺点是：为了减少数值扩散误差，要求很细的计算网格和要求计算机的机时和内存均较大。由于分离两相流的三类模型的控制方程上存在许多相似之处，在此仅介绍离散液滴（DDM）模型。

5.6.3.2 离散液滴（DDM）模型

离散液滴（DDM）模型采用了局部均相流（LHF）模型对连续介质分析的

主要特点，并考虑了气-液两相耦合相互作用源项及液相的控制方程。对于 DDM 模型液相控制分析的流程可由图 5-29 所示，图中给出了液相分析所需的基本单元。基本假定，液滴分类和生存历程以及主单元的一些分支和子单元。对于气-液耦合相互作用源项，把液滴作为质量源，动量源和能量源等被引入到气相方程中，并通过这些源项影响气相流场，气相流场又反过来通过速度场、温度场、压力场等来影响液滴的本身状态。对于离散液滴模型，根据其是否考虑湍流脉动对粒子运动的作用以及处理相间速度差的方法，又可分为确定型分离流（DSF）模型和随机分离流（SSF）模型。

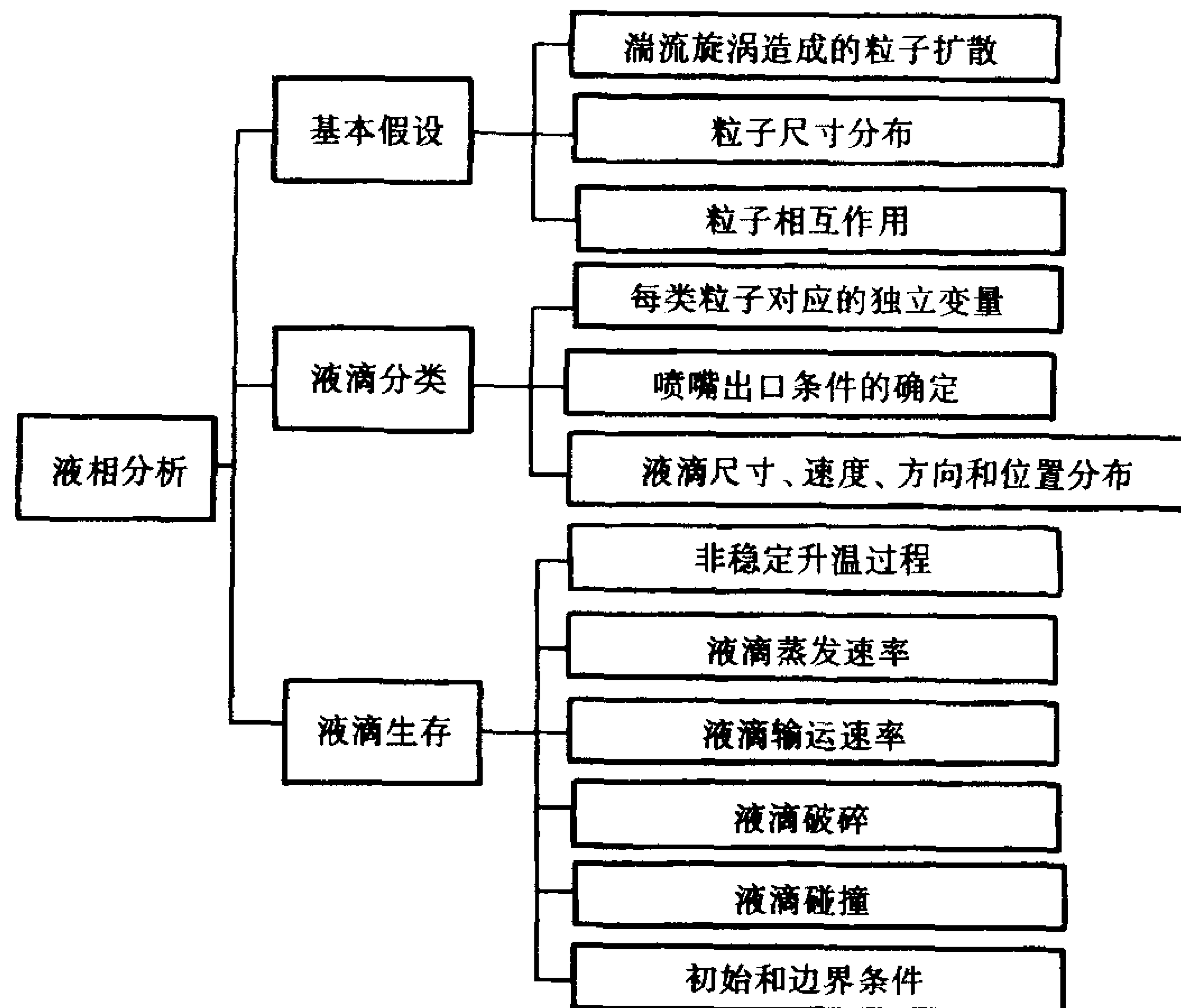


图 5-29　离散液滴模型的液相控制分析流程

1. 确定型分离（DSF）模型

在此模型中，考虑了滑移和相间的有限输运速率，但忽略了湍流引起的扩散效应以及湍流对相间输运速率的作用，假定液滴只与气相时均运动有关。在确定型分离模型中，颗粒是沿着求解拉格朗日（Lagrange）运动方程所得出的确定轨道运动的。这类喷雾模型常常采用了球形粒子的标准阻力系数，且忽略虚拟质量和贝塞特（Bassett）力。这些处理适合于液相很稀且液/气密度比很大的两相流。

在这类模型中，通常假定液雾很稀薄，这意味着虽然粒子与气相有相互作用，但可不考虑粒子间的相互作用，即不考虑液滴的碰撞，因此，有关单颗粒液滴在无限介质中的经验关系式可用来计算相内输运速率。在许多模型中，还假定液相的体积份额可忽略不计。由于实验的限制，对液滴尺寸和速度分布的

测量只能是在某个位置上进行的。所以所谓的初始位置实际上是已被稀释的喷雾部分的。为了进一步理解射流的破碎过程和精确地给定喷嘴出口附近所选断面的流动条件，需要对稠密的喷雾区进行实验和理论上的研究。斐哲（Feath）认为对于方程（5-80）确定型分离模型需增加考虑的各源项 $S_{p\phi}$，其表达式由表 5-8 给出。

表 5-8 分离两相（DDM）模型的 $S_{p\phi}$ 系数

方　程	ϕ	$S_{p\phi}$
气相连续性	L	$\overline{S}_{pm}=\sum_{i=1}^{n} n_i \Delta m_i / \Delta V$
气相动量	$\overline{u}$	$\overline{S}_{pu}=\sum_{i=1}^{n} n_i[\Delta(m_i u_{pi})+m_{im}a(1-\overline{\rho}/\rho_p)\Delta t_{pi}]/\Delta V$
混合分数	$\overline{f}$	$\overline{S}_{pm}$
湍流动能	k	$\widetilde{u}\widetilde{S}_{pu}-\widetilde{u}\widetilde{S}_{pu}$
湍流耗散率	ε	$-2C_{\varepsilon 3}\mu_T \frac{\varepsilon}{k}\frac{\partial \overline{S}_{pu}}{\partial r}$
F 脉动均方差	g	$2(f\widetilde{S}_{pm}-\widetilde{f}\widetilde{S}_{pm})$

表中 n_i——单位时间 i 液滴群内的液滴数，单位为 1/s；

m_i、m_{im}——分别是 i 液滴群内单个液滴和液滴的平均质量，单位为 kg；

V_j——计算单元 j 的体积，单位为 m^3；

u_{1i}——i 液滴群内液滴的速度，单位为 m/s。

在确定型分离模型中，将喷嘴出口下游某位置处的液滴流分成一定数目的液滴组，每组液滴都具有一定的初始粒径、速度、方向、温度、浓度、位置和喷射时间，然后可计算每类液滴穿过流场的生存经历。液滴的位置用下式计算

$$x_1 = x_{1,0} + \int_0^t u_1 \mathrm{d}t \tag{5-83}$$

式中 $x_{1,0}$——液滴的初始位置，其瞬时速度由求解运动方程而得。

2. 随机分离（SSF）模型

虽然上节中描述的确定型分离模型（DSF）考虑了颗粒相和连续相之间的滑移，但忽略了湍流脉动对粒子运动的作用。为了同时处理滑移和湍流脉动的作用，已发展了随机分离流模型（SSF）。分离流模型在考虑连续相的控制方程时，对一定的流动条件，可以作出相应的假定。例如，当射流中颗粒相质量分数足够小时（<0.5%），就可假定颗粒对气相的时均和湍流特性不产生影响；当喷嘴出口处的马赫数很小时（<0.3），密度变化，时均流的动能和粘性耗散的影

响均忽略不计；同样对具有高雷诺（Reynolds）数的射流（$\sim 10^4$），分子输运作用与湍流输运比较可以忽略不计。分离流模型适用的方程与确定型分离模型相同，只是其中的气相速度 u 用脉动的瞬时速度来代替。依照高斯曼（Gosman）和阿艾厄尼德斯（Ioannids）方法，关键是考虑液滴与湍流涡的相互作用。

假定每个旋涡具有不变的流动特性（见图 5-30），并假定每个颗粒与旋涡的相互作用时间既小于旋涡作用生存期 t_e 也小于颗粒穿越旋涡所需的飞越时间 t_t，若假定旋涡的特征尺寸为其耗散长度，便可估算出这些时间。

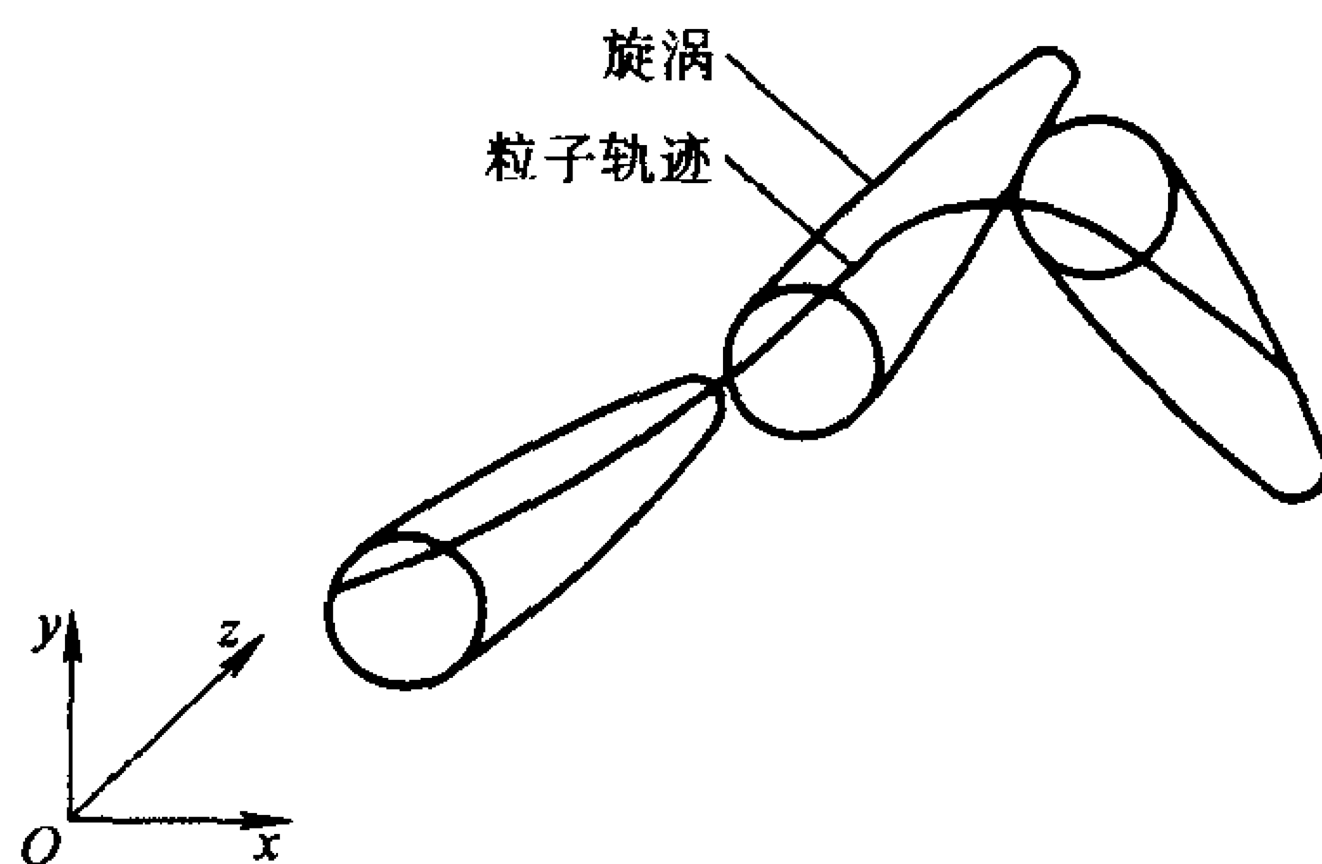


图 5-30　颗粒轨道模型的示意图

$$Le = \frac{C_\mu^{\frac{3}{4}} k^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon} \tag{5-84}$$

式中　Le——旋涡的特征尺寸。

高斯曼和阿艾厄尼德斯用下式计算旋涡生存期 t_e 为

$$t_e = \frac{Le}{|u'|} \tag{5-85}$$

但逊（Shuen）等人发现下式与实测值更为一致：

$$t_e = \frac{Le}{\left(\frac{2}{3}k\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{5-86}$$

颗粒的飞越时间可利用粒子在均匀流场中运动的线性方程求出。

$$t_t = -\tau_r \ln\left(1 - \frac{Le}{\tau_r |u - u_p|}\right) \tag{5-87}$$

式中　$u - u_p$——初始的相对速度，单位为 m/s；

τ_r——粒子的弛豫时间。

当 $Le > \tau_r |u - u_p|$ 时，方程（5-87）无解，这可用粒子被旋涡捕捉的概念来解释，这时相互作用时间就是 t_e。随机模型一般要求对连续相的时均值和湍流特性都进行计算。颗粒轨道是通过利用随机样本确定连续相瞬时特征而计算出的，就像随机流动计算一样，然后对大量的颗粒轨道进行统计平均，就可得到平均弥散速率。

3. 确定型分离模型和分离流模型的应用

图 5-31 给出了各向同性的均相流中点源下游处颗粒浓度的径向变化，图中汉兹（Hinze）的解析解基于以一定速率由点源喷入各相同性的均相流中的粒子扩散而得到的。高斯曼和阿艾厄尼德斯模型和逊等人的模型计算结果都与汉兹的解析解进行过比较。显然，逊等人的预测结果与解析解法非常一致，而高斯

曼-阿艾厄尼德斯计算结果则要差得多。

为了研究携带粒子的圆形射流，允（Yun）等人将一股含有单组分粒子（$d_p=20\mu m$ 和 $\rho_p=2000kg/m^3$）的空气射流喷入静止的大气中。其所测得的气相速度和粒子浓度分布示于图 5-32 中，图中给出了逊等人用到的随机扩散模型和局部均相流模型的计算值。显然，随机扩散模型与实测的粒子浓度结果十分相符，而局部均相流模型的计算值却高于实际值。斐哲同时指出，关于粒子的径向扩散，用确定型分离模型所得的计算结果要低于实际值，这是由于忽略了湍流对粒子扩散的影响所致。对粒子在径向的运动，仅仅考虑了速度的径向分量所造成的阻力作用。

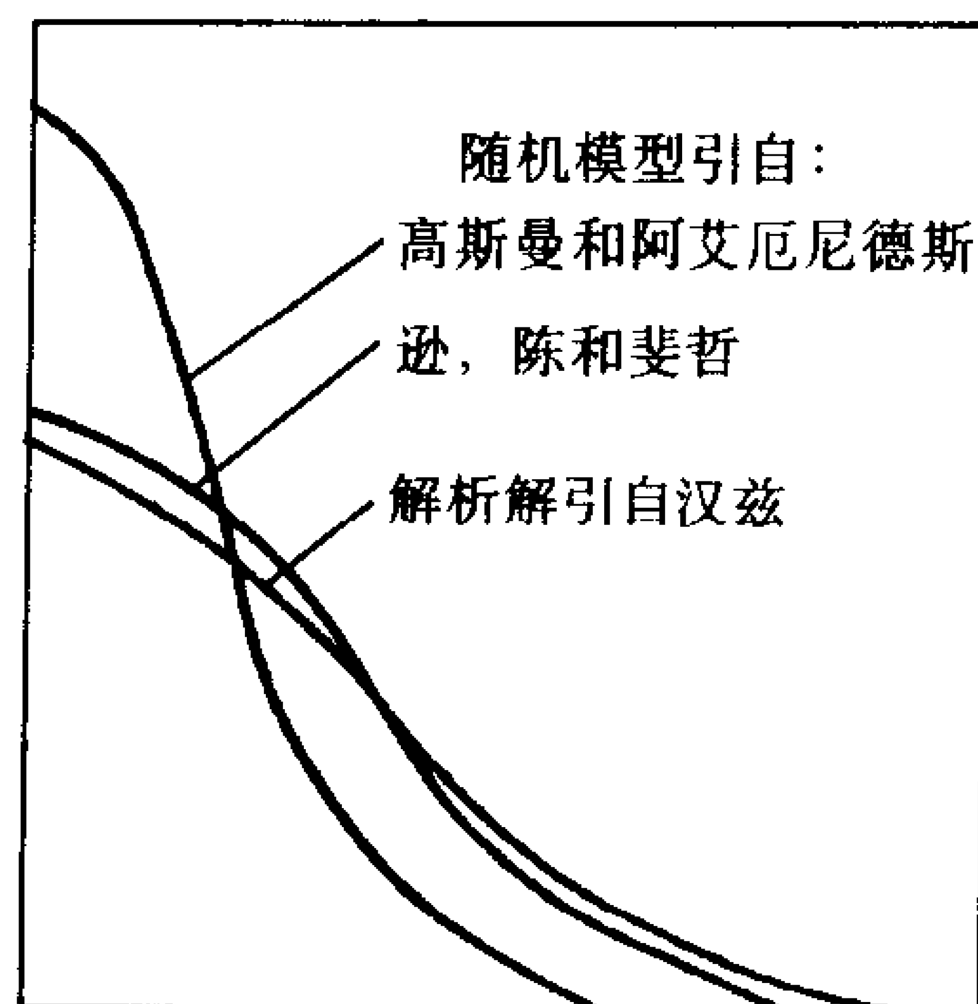


图 5-31 均相流中点源下游处颗粒浓度的径向变化示意图

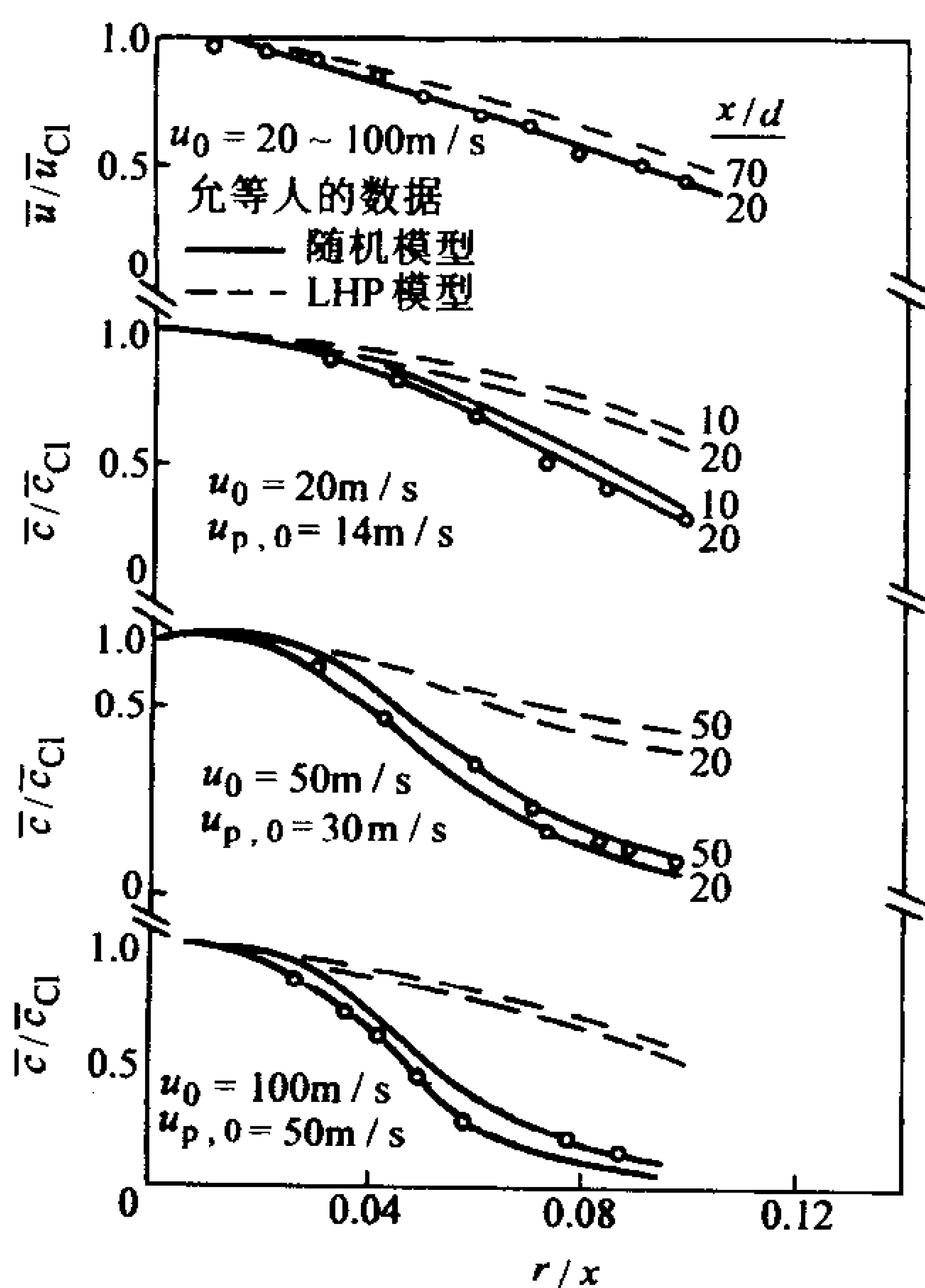


图 5-32 圆形射流气相速度和粒子浓度分布

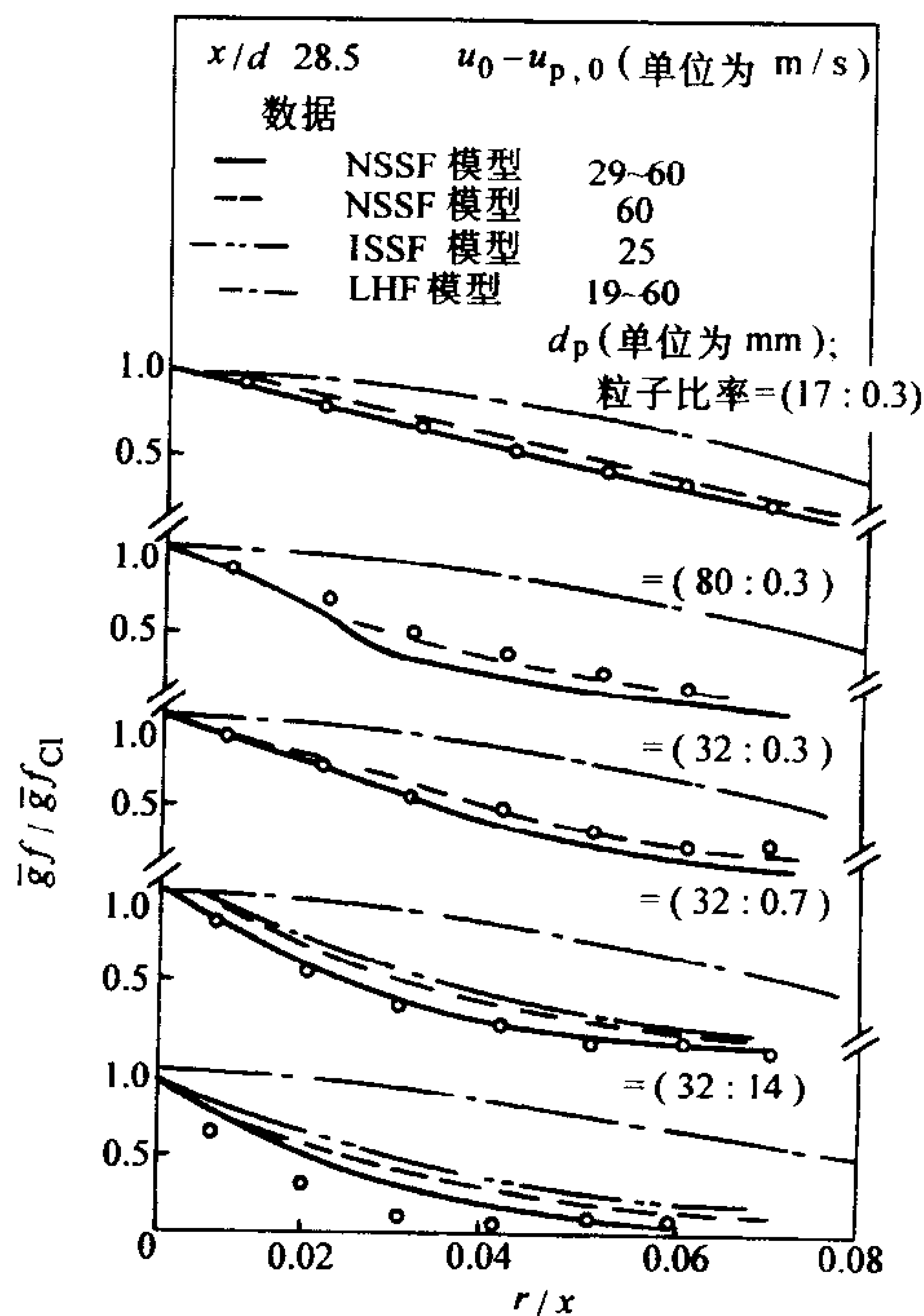


图 5-33 分离流模型的计算结果比较

图 5-33 给出了由逊等人采用分离流模型所计算的结果和由拉兹（Laats）和佛利逊曼（Frishman）实测到的粒子平均质量流量。由图可看出，在任何情况下，用局部均相流模型算得的值都偏高。计算中所用到的两类分离流的模型为：一是用线性方法（LSSF 模型），由 Le 和 t_e 确定过渡时间；另一是用非线性方法

（NSSF 模型），在此模型中，只要粒子的停留时间和位移分别小于 t_e 和 Le，粒子就一直与旋涡相互作用。分离流模型所得的结果十分合理，当粉尘比加大时，由分离流模型计算的粒子扩张值将高于实际值。这可能是由于逊在计算中忽略了粒子阻力，从而降低了湍流脉动所致。

5.7　工业喷雾燃烧的技术基础

工业喷雾燃烧技术广泛地应用锅炉、燃气轮机及柴油机等许多燃烧设备。它是液体燃料经喷嘴雾化后与空气混合形成燃料液滴，燃料蒸气和空气混合燃烧的现象。工业喷雾燃烧技术研究的目的就是解决各种液体的优化燃烧。

5.7.1　液体燃料喷雾燃烧的组织

液体燃料喷雾燃烧经历雾化、蒸发、混合、着火和燃烧等多个阶段，油的雾化燃烧有以下两种类型：①易蒸发的细液滴和气流进口温度较高时，油雾在出喷口很短距离内就可蒸发完毕，这时的雾化燃烧类似于均相湍流扩散火焰；②不易蒸发的粗液滴，各液滴独立地进行燃烧，其燃烧接近于液滴群的扩散燃烧。通常雾化器喷雾的液滴粗细不均，细液滴在燃烧前已蒸发完毕，而粗液滴则边蒸发、边燃烧。因此，实际上两种燃烧情况兼而有之。为保证喷雾燃烧稳定、高效和强度大则要求液体燃料必须能得到良好的雾化，即液滴具有雾化细度小和均匀度好的特点。对于实际喷雾燃烧过程，雾化质量越好，燃料的比蒸发面积越大，燃料的蒸发和燃烧速率越快。

提高液体燃料雾化质量的**基本措施**有：

1）*降低燃料的粘度和表面张力*。因为在雾化初始阶段，粘度对液体燃料雾化质量的影响，随着粘度的降低，燃料流过喷嘴后，雾化质量变好。在雾化中期，表面张力的影响将起主要作用，液膜将克服表面张力的作用而分裂成为许多纤丝和液滴。表面张力减小，分裂过程更容易进行，所形成的纤丝和液滴尺寸更小。在雾化后期，粘度和表面张力将同时起作用，这时已形成液滴的进一步分裂取决于液体燃料的表面张力、粘性力、液滴惯性力和空气动力的相互作用，减小表面张力和粘度，增大惯性力和空气动力都将有利于提高雾化质量。而目前降低燃油粘度的主要方法是提高油温。

2）*选择适当的喷嘴前后压差*。因为提高喷嘴前后压差会提高喷油速度，增加喷油量。对离心式机械喷嘴，油压越高，雾化越细。油压增加，雾化角增大；但油压过高，雾化角反而略有下降。这是因为，当油压过高时，旋转运动引起的摩擦损失增加很快，使油流中切向速度的增加赶不上轴向速度的增长。

3）*优化喷嘴结构*。喷嘴结构是影响液体燃料雾化质量的重要因素，对于不

同的燃料需设计不同形式的喷嘴，并且要求提高喷嘴的加工质量。

5.7.2 喷雾燃烧的合理配风

喷雾燃烧的**合理配风**就是合理组织空气流动，加速油雾与空气的混合过程，强化雾化燃烧以及提高燃烧完全程度。如果混合速度慢，则火焰拉得很长，并且容易产生不完全燃烧损失。

5.7.2.1 喷雾燃烧的配风原理

在喷雾燃烧过程中合理配风主要表现为，通过配风强化着火前的液气混合形成合适高温回流区和促进燃烧过程的液气混合。

强化着火液气混合是因为油雾在缺氧、高温情况下，会发生热分解，产生难燃的碳黑，为了减少碳黑的形成，在喷嘴出口到着火之前必须有一部分空气与油雾先行混合，混合速度要尽可能快。但是，如果空气流的扩散角过大，在喷嘴出口后空气流会移向油雾流的外侧。这时，空气流的扰动虽然很强烈，但若与油雾流并未混合，这种扰动对混合是无用的。显然，这样的空气流组织是不理想的。形成合适回流区，是为保证燃油雾滴的着火，因为高温回流区的大小和位置对着火燃烧有影响，如果回流区过大，一直伸展到喷口，则不仅容易烧坏喷嘴，而且对早期混合也不利，使燃烧恶化。反之，如果回流区太小，或位置太后，会使着火推迟，火焰拉长，不完全燃烧损失增加。促进燃烧过程的液气混合是为解决从喷嘴中喷出的油雾分布的不均匀性。在雾化燃烧中，通过促进液气混合避免发生热分解，产生不完全燃烧产物。为了使不完全燃烧产物在炉内完全燃烧，不仅要求早期混合强烈，而且还要求整个火焰直至火焰尾部混合都强烈。

5.7.2.2 合理配风的基本方式

空气流的组织一般通过调风器来实现。调风器的功能是正确地组织配风、及时地供应燃烧所需空气量以及保证燃料与空气充分混合。燃油通过中间的雾化器雾化成细雾喷入燃烧室（炉膛），空气（或经过预热的热空气）经风道从调风器四周切向进入。因为调风器是由一组可调节的叶片所组成，且每个叶片都倾斜一定角度，故当气流通过调风器后就形成一股旋转气流。这时由雾化器喷出的雾状液滴在雾化器喷口外形成一股空心锥体射流，扩散到空气的旋流中去并与之混合、燃烧。由于气流的旋转，增大了喷射气流的扩展角和加强了油气的混合。叶片可调的目的是为了在运行中能借此来调节气流的旋转强度以改变气流的扩展角，使与由雾化器喷出的燃油雾化角相配合，保证在各不同工况下都能获得油与空气的良好混合。调风器主要由调风器叶片和稳焰器两部分组成（见图 5-34）。

调风器叶片有固定式和可变式两种。改变可变式调风器的叶片开度，可使

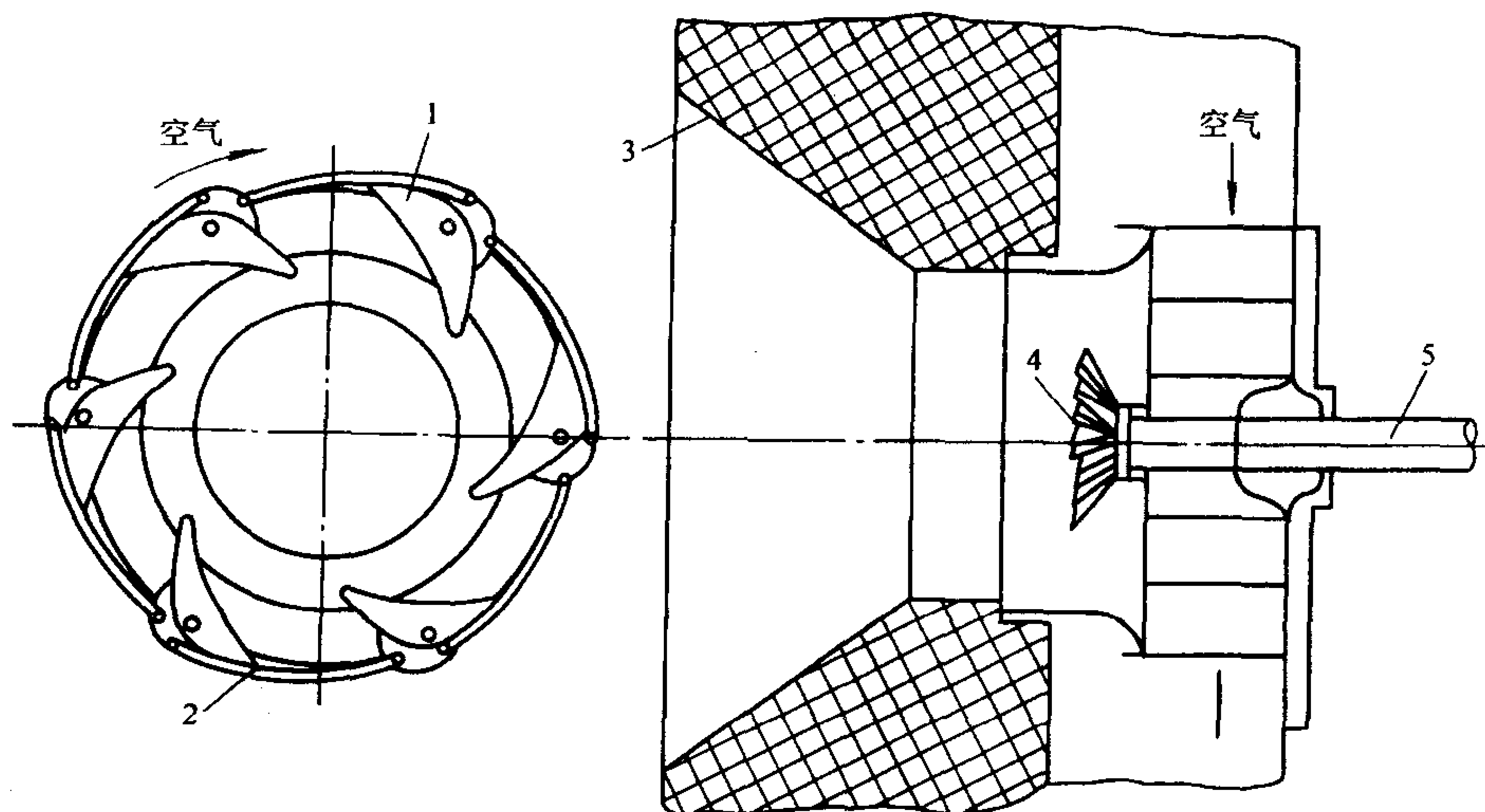


图 5-34 配有旋流式调风器的燃油喷燃器

1—叶片 2—叶片传动装置 3—扩口 4—稳燃罩 5—喷嘴

空气的旋转速度和方向发生变化，以控制火焰形状。

装设稳焰器的目的是用来稳定火焰，防止火焰吹脱。在雾化燃烧中最常见的稳焰器有旋流器型和稳焰板型两大类。旋流器型是利用旋流叶片使空气旋转，在喷口下游产生回流区，以稳定火焰。按旋流器结构可以分为轴流式、径流式及混流式，见图 5-35。稳焰是在稳焰板沿径向开了几道狭缝，使少量空气沿稳焰板内表面流入，以冷却稳焰板和防止积炭、结焦，见图 5-36。

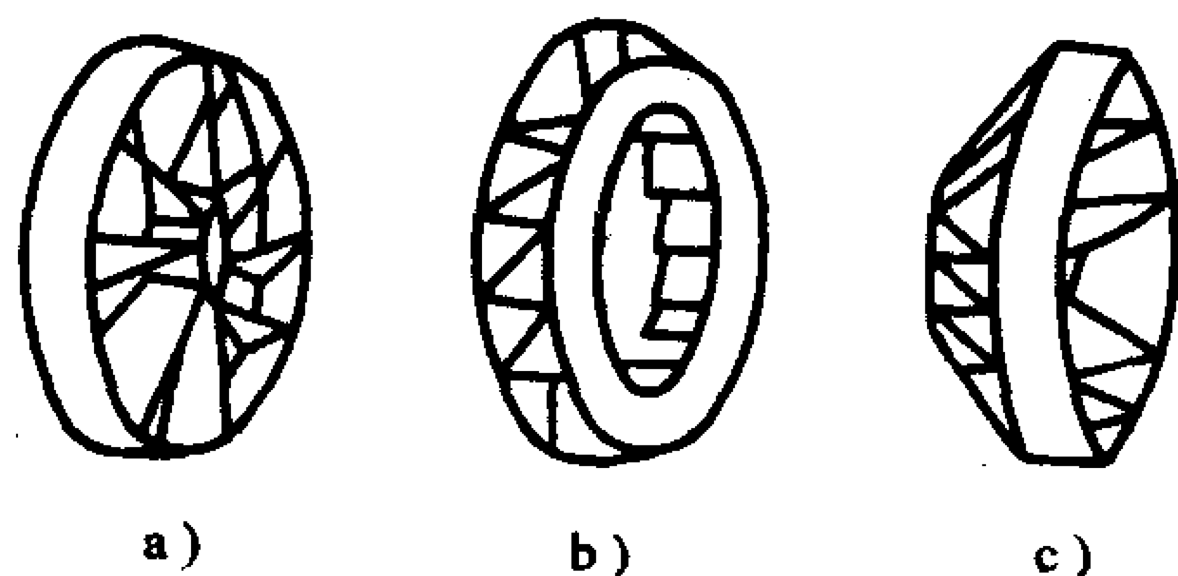


图 5-35 旋流器型式

a) 轴流式 b) 径流式 c) 混流式

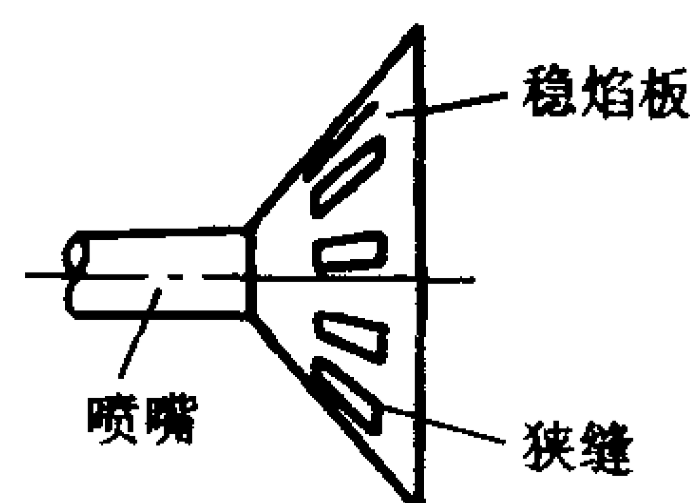


图 5-36 稳焰板

对于具有多个燃烧器的装置，为了使空气在各调风器之间分配得比较均匀，在风箱设计中一般要注意：

1）风箱中的空气流速应该稍低些。如果空气流速太高，那么在它正面冲击的地方动压头转化成静压所得到的滞止压头相当大，而空气从侧面掠过的地方动压头不起作用，这个静压头就比上述的滞止压头小得多，这样，两个地方的流量就很不均匀。一般风箱入口截面上的空气流速选为 10～12m/s，调风器与调风器之间的空档处空气流速选为 12～15m/s。

2）风箱中的空气流动图谱应该组织得比较完善。首先不希望产生因边界层脱离所造成的滞止旋涡区。在滞止旋涡区的地方，如果布置调风器，那么这些调风器往往流量偏小。

3）风箱里的空气速度场应比较均匀，这样上述的动压头转化成滞止压头也可以比较均匀。

4）最好在直管道中进行各调风器的风量分配。

5.7.3 重质油的燃烧技术

5.7.3.1 燃烧过程中应注意的问题

重质油是一般动力锅炉和工业窑炉中较广泛使用的燃料。由于重质油具有分子结构复杂，粘度大，沸点高，灰分高等性质，使其燃烧过程与轻质油相比具有较大的差别。

首先，重质油在燃烧中应注意防止不完全燃烧产物的生成。因为重油液滴在燃烧时，如果空气供应不足，在一定的高温下极易分解出一些难燃烧的重碳氢化合物和固体碳黑。这些物质因难于燃烧，常常因没有烧尽而形成浓厚的黑烟，造成大量的热损失并污染环境。而且重质油不完全燃烧损失还会造成喷嘴的积炭和结焦现象。

其次，重质油燃烧过程中还应防腐，因为重燃料油一般含硫量较多，燃烧时生成 SO_2，是低温腐蚀的主要来源。

此外，如果在金属面上（如燃气轮机的叶片、内燃机活塞环等）产生结垢，能起到一种电介质的作用，造成电化学腐蚀。在这种腐蚀效应中，熔融状态的结垢可以部分地或全部地把腐蚀过程中产生的化合物从金属表面熔掉，从而暴露出新的金属表面，使腐蚀继续下去，这就是所谓高温腐蚀。

最后，重质油燃烧过程中应防止结垢。因为重质油中含有 S、Na、K、Pb、V 等元素。在燃烧过程中会化合成为熔点较低的钒氧化物、碱性硫化物和碱性钒酸盐等构成的灰分。当这些低熔点的灰分在流经温度较低的壁面时，就会粘结在上面，并以它们为基点，把悬浮在高温区的其他灰分吸收进去，逐渐形成一层熔融状态的灰垢。

5.7.3.2 重质油燃烧技术

为防止上面问题出现，对于重质油的燃烧主要可采用低氧燃烧，燃油预热和燃油净化等方法。

低氧燃烧是一种减轻和防止低温腐蚀和高温腐蚀，减轻大气污染较先进的燃油技术。在低氧燃烧技术中，过剩空气系数 α 低于 1.03～1.05，烟气中过剩氧量仅 0.6%～1%以下，然而仍能保持燃烧完全。低氧燃烧技术不仅要求雾化器和配风器设计和制造良好，而且要求各燃烧器之间的油与空气分配十分均匀。

燃油预热是将油的粘度降低到喷嘴允许的最大粘度以下，使雾化良好（见表 5-9）。

表 5-9 喷嘴前燃油粘度 （单位为°E_t）

型　式	最大粘度	推荐粘度
蒸气雾化喷嘴	15	6
高、低压空气雾化喷嘴	10	5
机械雾化喷嘴	6	3.5

燃油净化是除去燃油中影响雾化质量和堵塞喷嘴的杂质，如可能引起喷嘴堵塞的 Na、S、V 等元素。

5.7.4 乳化燃料的燃烧技术

在燃烧过程中的乳化油与纯油相比具有明显优点。本节将对乳化燃料及燃烧技术进行介绍。

5.7.4.1 乳化燃料

一般情况下，燃油和水是互不相容的。但在燃油中掺入少量乳化剂，再通过乳化装置的搅拌，则可获得稳定和均匀的油水乳化液。有两种类型的油水乳化液：一是使水成为分散相，被分裂成许许多多微细的水珠均匀地悬浮在油中（图 5-37a），称为**油包水型乳化液**；二是使油成为分散相，被分裂成许许多多微细的油珠均匀地悬浮在水中（图 5-37b），称为**水包油型乳化液**。从后面的讨论可知，对燃烧有实际意义的应当是油包水型的乳化液。

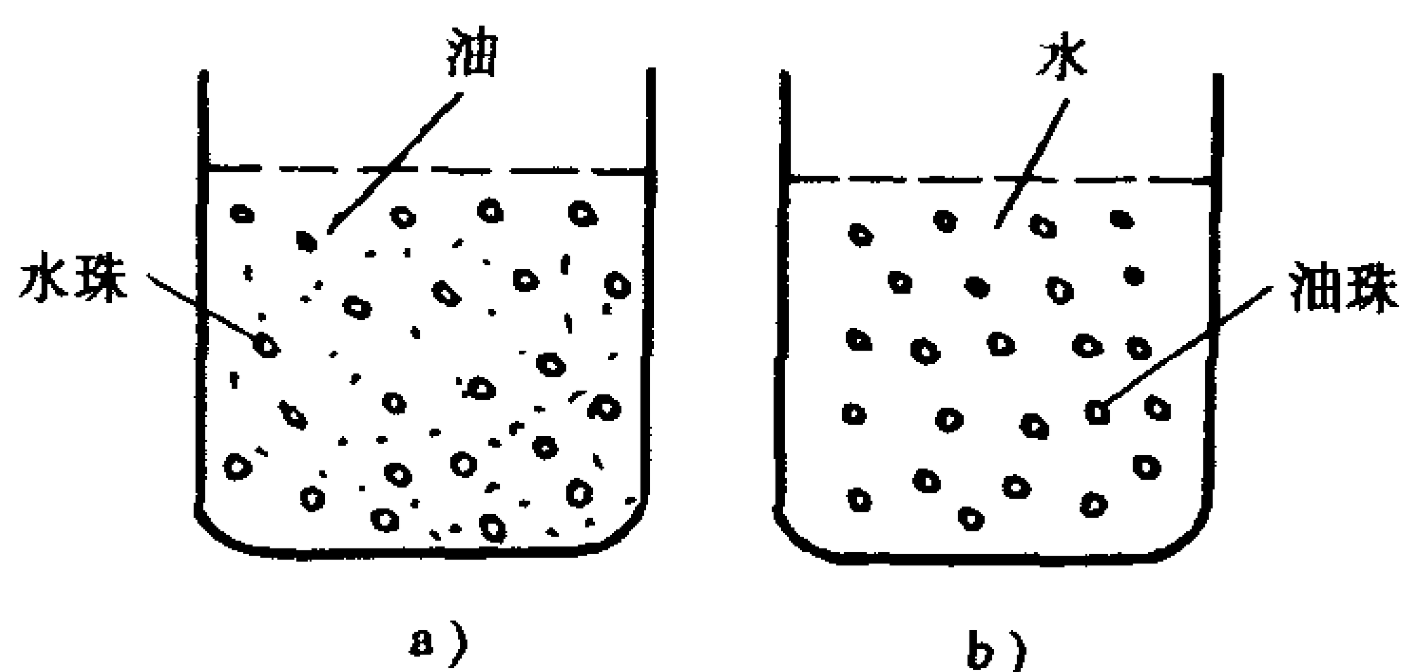


图 5-37 乳化油显微结构

乳化油的类型主要取决于乳化剂的性质。乳化剂是否能溶解在水中或油中，取决于其中的亲水基团和亲油基团这两部分的相对浓度，一般用“亲憎平衡值”HLB 来表示，HLB 越大则亲水性越大，不溶于油；为要得到油包水型的乳化液，HLB 值为零，表明该物质没有亲水性，只溶于油。为要得到油包水型乳化液，HLB 值应在 2～6 之间。如果此值高达 12～18 时，则将形成水包油型乳化液。乳化燃烧的特征是将燃料油（主要为重油、渣油等）与水混合、乳化，然后进行燃烧。由于火焰温度降低而且均匀，不仅 NO_x 发生量减少，而且烟尘的发生量也降低。研究发现在原油及重油使用中，掺入少量水形成乳化油可实现节油，减少碳黑排放量和氮氧化物排放量。

5.7.4.2 乳化燃料的燃烧技术

使用乳化燃烧情况下的烧嘴，完全可用普通的油烧嘴。但是，从煤油、轻

油等的轻质油到3号重油的重质油，在含水率约0.3%的条件下，乳化燃料的燃烧状态与只是燃料油燃烧的状态相比，燃烧火焰呈现出不同的样子。乳化燃烧的火焰接近于燃烧气体燃料时的状态，图5-38为乳化油燃烧系统。可以看到，燃油经预混器、油泵和乳化装置后完成乳化直接可在油喷嘴燃烧。

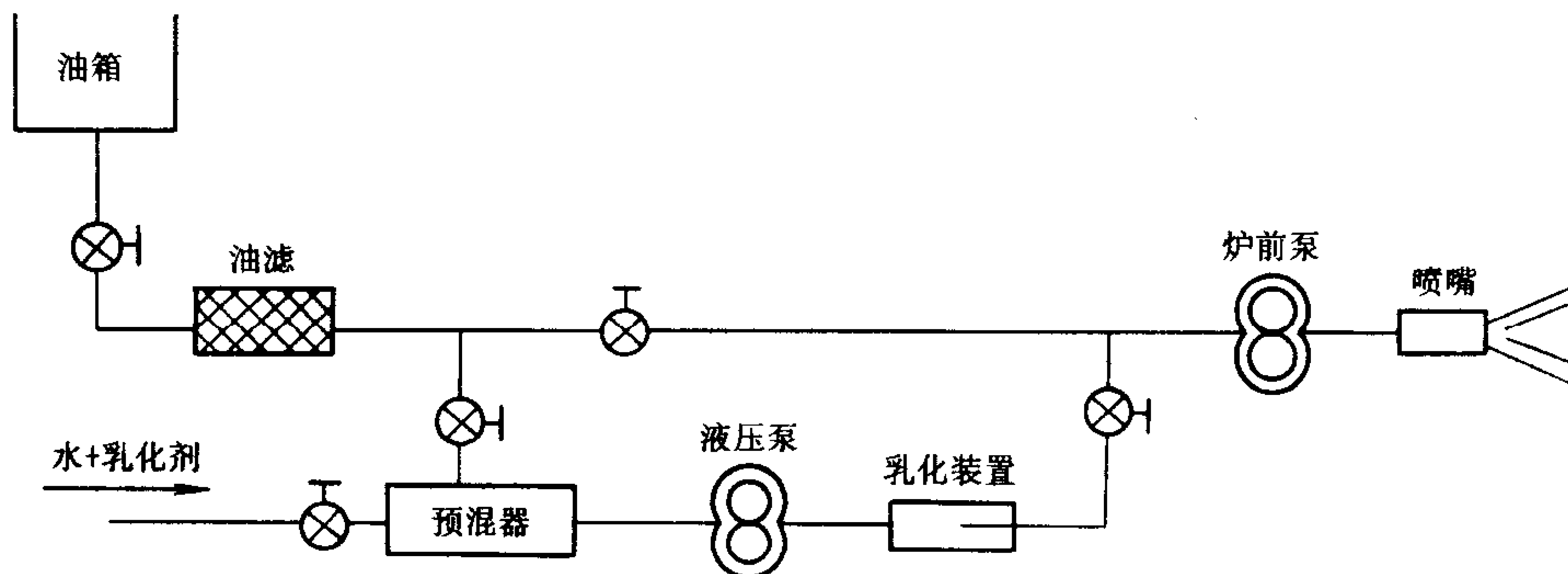


图5-38 乳化油燃烧系统

目前，乳化燃烧法的应用场合主要有：燃烧易产生烟尘的重质油时，添加水分进行乳化，可使燃烧烟尘发生量减少；燃烧含水量多的废油；将含有机物的排水，与燃料油进行乳化，可作燃料烧掉。

5.8 思考题与习题

5-1 液滴直径为0.1mm的轻柴油在20℃的空气中变形并破裂的临界相对速度。(已知：表面张力 $\sigma = 32.32\times10^{-3}$N/m，气体密度 $\rho_g = 1.205$kg/m^3)

5-2 试简述喷嘴的主要形式及适用范围。

5-3 在常压，200℃的环境温度下，对于直径为0.1mm的煤油雾滴，分别计算在相对静止和强迫对流（$Re = 100$）条件下的完全蒸发时间。(煤油：密度 $\rho_l = 840$kg/m^3，$B_T = 3.4$；在200℃和常压下煤油蒸气的混合气：比定压热容 $c_{pg} = 2.47$kJ/（kg·K），热导率 $\lambda_g = 2.75\times10^{-5}$kW/m·K)

5-4 根据表5-3分别计算直径为0.05mm和0.1mm的煤油液滴的燃尽时间，并分析纯氧和空气对燃尽时间产生的不同影响。

5-5 试计算燃烧速率常数在 $Re = 200$ 时与相对静止时的比值。

5-6 分析比较油品燃料和人工浆体燃料在燃烧机理上的差别。

5-7 比较说明常见喷雾燃烧理论模型的特点。

第 6 章　煤的热解及挥发分的燃烧

传统上的**煤燃烧过程**一般分为初始的挥发分析出及燃烧和挥发分析出后煤中其余成分形成的碳粒燃烧两个阶段。煤脱去挥发分本质上是煤在受热条件下所发生的化学热解现象。在一些研究中，又把煤在不同环境中的脱去挥发分进一步分为热解（在惰性环境中）、氢解（在氢气中）、碳化（在高温下）和闪解（在高加热速率下）等等。这里主要研究在惰性气氛下和氧气气氛下的挥发分析出，统称为**热解或挥发分析出**。

煤热解时产生挥发分及挥发分的燃烧对于整个煤的燃烧过程有着重要的影响，有时甚至是决定性的影响。本章主要介绍煤的特性对热解的影响、煤的热解过程、煤热解产物——挥发分的组成，以及各种因素（如温度、压力、加热速率等）的影响，还介绍各种热解的数学模型以及挥发分的燃烧过程。

对于煤利用的要求为高效和低污染，而挥发分的析出和燃烧与此密切相关。研究表明，首先，煤热解所产生的挥发分在气相的着火是煤粉燃烧的主要着火机理，挥发分的燃烧对于煤粉火焰的稳定具有决定性的影响。加速煤燃烧时煤的热解过程能有效地提高总的燃烧效率。其次，煤的热解对于碳粒的进一步燃烧也有重要的影响，尤其是热解过程中所形成的不同颗粒内孔结构对于碳粒燃烧速率的影响已经被大量的理论和实验研究所证实。

煤燃烧时所产生的污染物质主要有粉尘、各种氮氧化物、硫氧化物、一氧化物以及各种有机碳氢化合物。而煤粉的热解过程又是这些污染物形成的最主要环节。例如，大部分的碳黑颗粒和有机碳氢化合物都是在热解中形成的，在煤粉燃烧所形成的氮氧化物中大约有 60%（质量分数）是由热解所产生的挥发分中所含的氮转化而成。综上所述，研究煤的热解是研究煤燃烧的一个非常重要的过程。

6.1　煤的组成与特性

煤在化学和物理上是非均相的矿物或岩石，主要含有碳、氢和氧，还有少量的硫和氮，其他组成是成灰的无机化合物，它们以矿物质分散颗粒分布在整个煤中。本节主要介绍煤中有机化合物的特性，因为煤的热解主要与煤中的有机物有关。

6.1.1 煤岩学

由于煤是一种有机的沉积岩石，所以，煤岩学是利用通常研究岩石的方法来研究煤。煤岩学研究的目的是鉴定煤的物质成分和性质，以及认识煤的形成过程，并区别各种不同类型的煤。而不同种类的煤与挥发分的析出有很大的关系。

按照煤岩学理论，煤是由各种在光学显微镜下可辨别的微细颗粒——**显微组分**构成。这些显微组分从化学性质上可分为两大部分，即有机显微组分和无机显微组分。有机显微组分来源于成煤植物，无机显微组分则主要来源于地壳的岩石。植物的不同部分在碳化过程中会形成不同的有机显微组分，这些有机显微组分通常分为三大组：镜质组、壳质组和惰质组。各组有机显微组分具有不同的物理和化学性质，且这些性质随成煤程度而发生变化。煤中无机显微组分受成煤时的地质条件及地理环境的影响。不同的煤由于成煤地的地质条件和地理的不同而无机显微组分也不同。因此，通过分析煤的显微组成及其性质，就可认识成煤作用，确定煤的类型。由此可见，煤本身的物质组成是不均一的。这种不均一性不仅体现在煤是由有机和无机两部分组成，而且还体现在无机和有机之中还存在着可辨别的、性质不同的成分。显然，煤的性质将由其组成的显微组分的性质决定，而各种煤性质的差别正是由于所含显微组分（组成、含量、性质）不同所致，而这些成分与挥发分的析出、挥发分的成分以及挥发分的燃烧等密切相关。

有机显微组分和无机显微组分均有很多种类，鉴定它们的标志主要是根据颜色、形态、结构、突起和反光性等。

对煤中有机显微组分的命名和分类，目前还没有完全统一的形式，因为有机显微组分分子结构的复杂性和多样性使得准确划分十分困难，而不同的研究者根据各自的目的和要求来对有机显微组分进行命名和分类。目前，国内外对煤有机显微组分的分类有多种方案，但归纳起来可分为两种类型：一类侧重于成因研究，组分划分较细，常用透射光观察；另一类侧重于工艺性质及其应用的研究，分类较为简明，常用反射光观察。表 6-1 为国际煤岩学学术委员会的分类方案，该方案中将有机显微组分根据其反射率的分布分成三大组：惰性组（亮的）、壳质组或稳定组（暗的）和镜质组（两者之间），并根据各种成因标志在显微组分中进一步划分亚组分。该分类侧重于化学工艺性质，并已为众多利用煤岩学研究燃烧的研究者所采用。这个分类最适用于烟煤化程度的煤，但也可用于所有煤化程度的煤。

我国煤炭工业部地质勘探研究所于 1978 年提出过烟煤显微组分划分和命名方案。该分类方案涉及成因和工艺两方面的分类原则，并接近于国际显微组分

分类方案。但在命名和分类上有一定的差别。表 6-2 给出了它们的对应关系。

表 6-1　国际煤岩学学术委员会的煤显微组分分类方法

显微组分组	显微组分	显微亚组分	显微组分的种
镜质组	结构镜质体	结构镜质体-1	科达树结构镜质体
		结构镜质体-2	真菌质结构镜质体 木质结构镜质体 鳞木结构镜质体 封印木结构镜质体
	无结构镜质体	均质镜质体 胶质镜质体 基质镜质体 团块镜质体	
	碎屑镜质体		
壳质组	孢子体		薄壁孢子体 厚壁孢子体 小孢子体 大孢子体
	角质体 树脂体		
	藻类体		皮拉藻类体 轮奇藻类体
	碎屑稳定体		
惰质组	微粒体 粗粒体 半丝质体		
	丝质体	火焚丝质体 氧化丝质体	
	藻类体	真菌菌类体	薄壁菌类体 团块菌类体 假团块菌类体
	碎屑惰性体		

目前所有的分类还没有一种是针对燃烧领域的，大多研究者所使用的分类主要是如同表 6-1 的分类方式，而不涉及更细的亚组分，并将镜质组和壳质组归为一类，称为“活性成分”，而将惰质组称为“惰性成分”。这与最初发现燃尽

度与惰质组含量成反比有关。但近期研究表明，按常规方法确定的惰质组在快速加热条件下大部分成为活性成分。因此，在燃烧领域如何确切命名和划分显微组分将是需要进一步研究的课题。在本书中，有机显微组分的命名和分类将仍采用表 6-1 的形式，并只考虑显微组分的组和一些组分，而不考虑更细的划分。

表 6-2 国际煤显微组分分类与我国烟煤显微组分分类的对应关系

国际显微组分分类		我国显微组分分类	
组	显微组分	类	显微组分、亚组分
镜质组	结构镜质体 无结构镜质体 碎屑镜质体	镜质类	结构镜质体、结构半镜质体 无结构镜质体、无结构半镜质体 碎屑镜质体、碎屑半镜质体
壳质组	孢子体 角质体 树脂体 壳屑体	稳定类	孢粉体 角质体 树脂体不定形体 树皮体
	藻质体	腐泥类	藻质体、腐泥基质体
惰质组	细粒体 粗粒体 半丝质体 丝质体 菌类体 惰屑体	丝质类	细粒体 半丝基质体、丝质基质体 半丝质体、半镜木丝质体、镜半丝质体、半丝浑圆体 丝质体、木镜丝质体、镜丝质体、丝质浑圆体 半丝菌类体、丝质菌类体 碎屑丝质体、碎屑丝质体

一般认为富壳质组类型的煤热值较高。用热显微镜研究发现，镜质组着火比丝质体快，而树脂体呈爆炸性膨胀，但这些研究一直未引起燃烧界的重视。对加拿大西部烟煤做中间规模燃烧试验中发现，煤的燃烧效率与煤的显微组分有关，并与煤中惰性微成分（丝质体、半丝质体、氧化镜质体）含量成反比；未燃碳的形态结构特征与原煤中的惰性组分具有明显的类似性。这一发现，引起了煤岩界和燃烧界的极大兴趣，导致了 20 世纪 80 年代应用煤岩学上的又一高潮。

煤的结构是影响其物理和化学性质的根本因素。但由于煤组成的复杂性、多样性和不均一性，对煤的结构始终不能完全了解，而只是根据试验结果和分析推测提出了若干种煤的分子结构模型。但是，由于煤的显微组分是构成煤的基本微观结构单元，从它仍具有不同的来源及光学性质可知，它仍有不同的结构。因此，煤可看作是由具有不同结构的显微组分构成的，用同一种结构来描述就不一定确切。目前对各显微组分结构的研究开展得很少，仅对镜质组的结

构了解较多一些。因为它在成煤过程中变化比较均匀以及矿物质含量很低，且通常为煤的主要成分，故常常作为煤结构研究的对象。后续分析中的煤分子结构模型亦以此为基础。

镜质组可看成是由三维空间结构大分子构成。这种大分子有如下特点：

1）大分子由许多结构相似但又不完全相同的结构单元通过桥键联结而成；

2）结构单元的核心为缩合芳香环；

3）结构单元的外围为烷基侧链和官能团；

4）氧多存在于各种含氧官能团中，少量存在于杂环中；

5）有机硫与氮主要以环的形式存在。

对镜质组的分子结构尽管已进行了很多研究，但仍未能完全了解，目前一些新的技术已被用来分析煤的结构。

对壳质组和惰质组分子结构的研究开展不多。对烟煤惰质组研究发现其芳香度较高，单元核大；而壳质组芳香度低，包含更多的脂肪烃和脂环结构。

对于显微组分的热解特性，研究表明，各种显微组分的热解行为是不同的（见图 6-1），且产物的组成也有差别。研究发现，壳质组有最高的热解反应性，镜质组次之，各热解特征温度随惰质组、镜质组、壳质组而降低。显微组分的热解过程可分为三个阶段，每一个阶段可用一级反应描述。

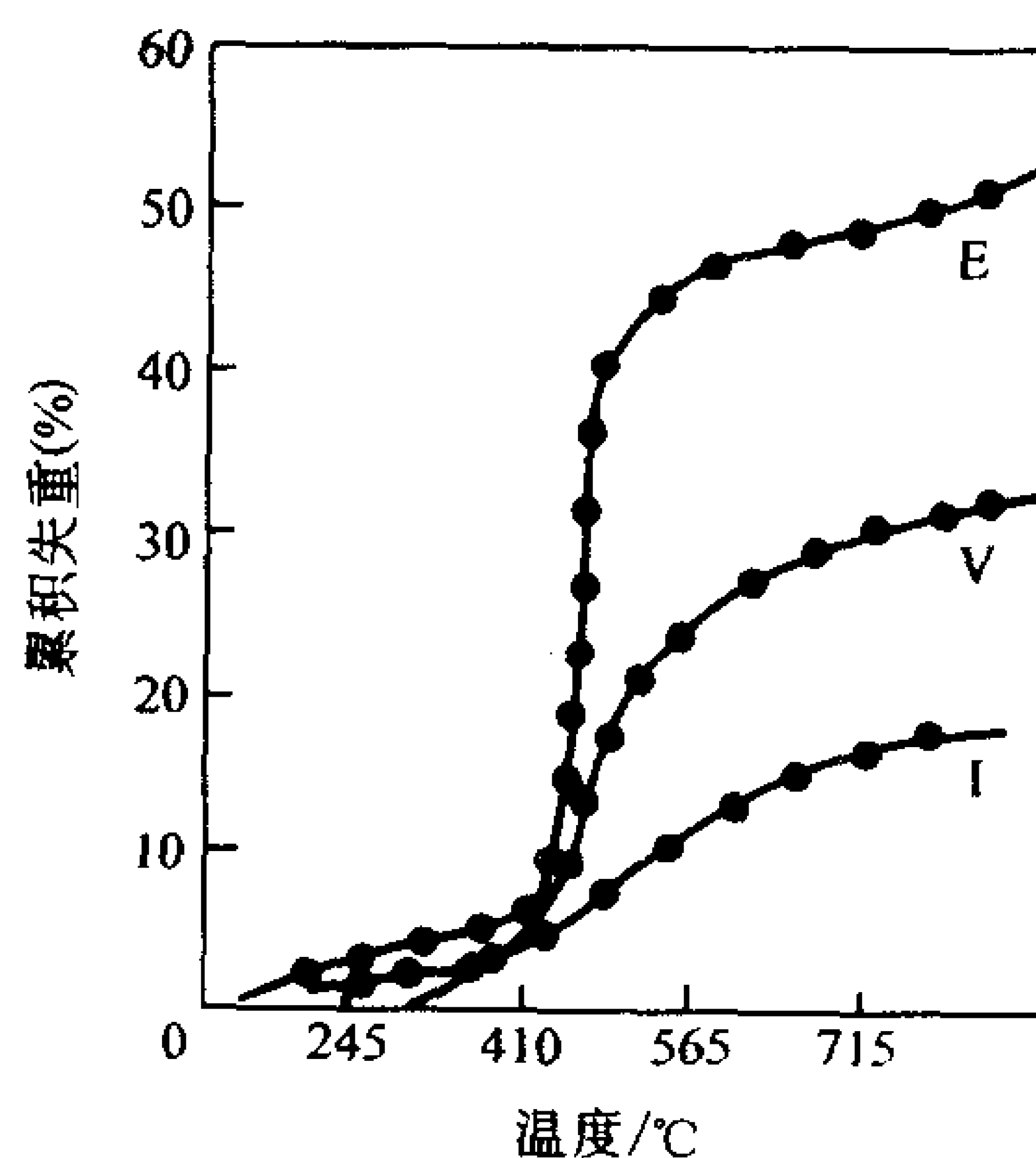


图 6-1　高挥发分烟煤的壳质组（E）、镜质组（V）和惰质组（I）的累计失重曲线

实际燃烧的煤粉是相类型各种微观岩颗粒的组合，但对相类型微观岩的热解性质还缺少认识。研究发现，取自同一煤种的不同样的热解特性并不体现占优势的显微组分的特点，这表明显微组分之间相互作用的存在。由此也说明，不能简单地认为镜质组含量高的部分一定比惰质组含量高的部分的热解特性好。

6.1.2　煤化学

煤中的有机物质主要由碳、氢、氧、氮、硫以及其他微量元素组成。元素分析数据根本无法揭示煤的分子结构，但可以确切地知道哪些结构是不可能存在的和哪些结构是可能存在的，这主要是根据碳与氢的质量比值来确定。如一般烟煤含有 5%（质量分数）的氢，因而，可以断定其主要不是像脂肪烃或环烷烃的衍生物那样的饱和结构所组成，因为这些—CH_2—的极限组成中含有 14%（质量分数）以上的氢，但也不会是大的缩合芳香环。晕苯（$C_{24}H_{12}$）只含 4%

(质量分数）的氢，由更多环构成的相似结构的含氢质量分数甚至更少。

当然，由于煤种的多样性。煤本身的不均匀性以及单个煤组分的复杂性，不同种类煤的结构是不同的。综合很多不同的测定结果，建立一个统一的结构模型仍需做大量的工作。

许多研究者对不同的煤种提出了假想的结构模型，如葛文（Given）提出了一个假想的结构模型，可作为含 82%（质量分数）碳的烟煤镜质组中许多原子可能排列的一种组合。索罗曼（Soloman）等根据红外测量、核磁共振、元素分析和热解数据所得的信息为基础，提出了一个煤的化学有机结构模型，见图 6-2。当然煤的结构无疑要比其更复杂些。

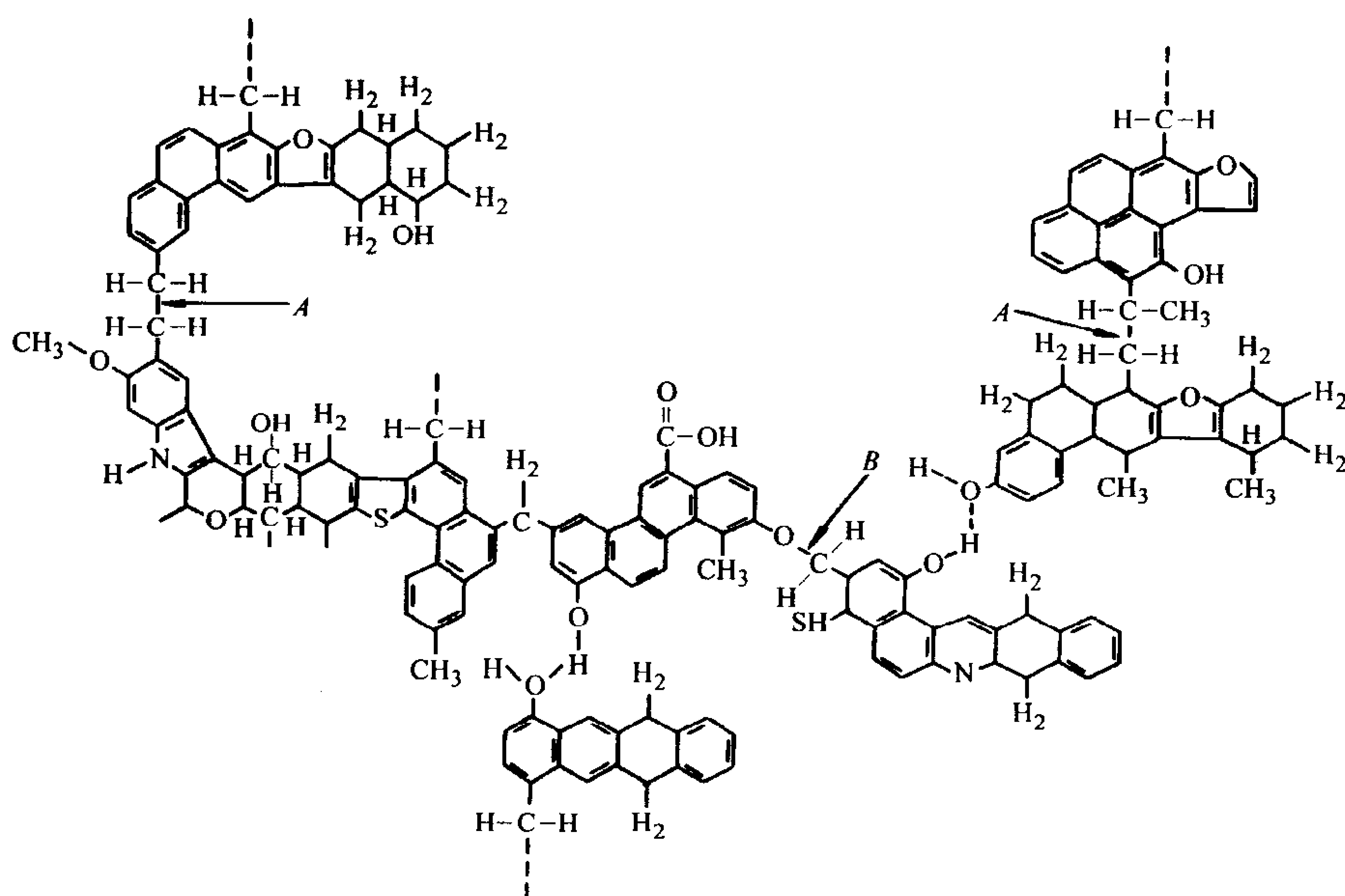


图 6-2 假想的煤大分子结构

这里，再介绍一下海蒂（Heredy）和温特（Wender）根据煤的分析结果提出煤模型与分子的结构式的方法。海蒂和温特选择了含碳量为 83%（质量分数）的烟煤作研究，该种煤的芳香度，即芳香碳原子的分数 fa 为 0.7。研究认为在模型分子中所包含的芳香族结构有五种，如图 6-3a 所示。这五种芳香族结构组成之间是用桥相互连接的，这种桥不少于五个，其中一个是芳香醚桥，其余四个是脂族烃桥结构。根据这种煤的物理和化学组成及上面的讨论可知，大部分脂族的构造是由氢化芳香族或综合氢化芳香族环所构成，他们最终提出煤的模型分子结构如图 6-3b 所示。

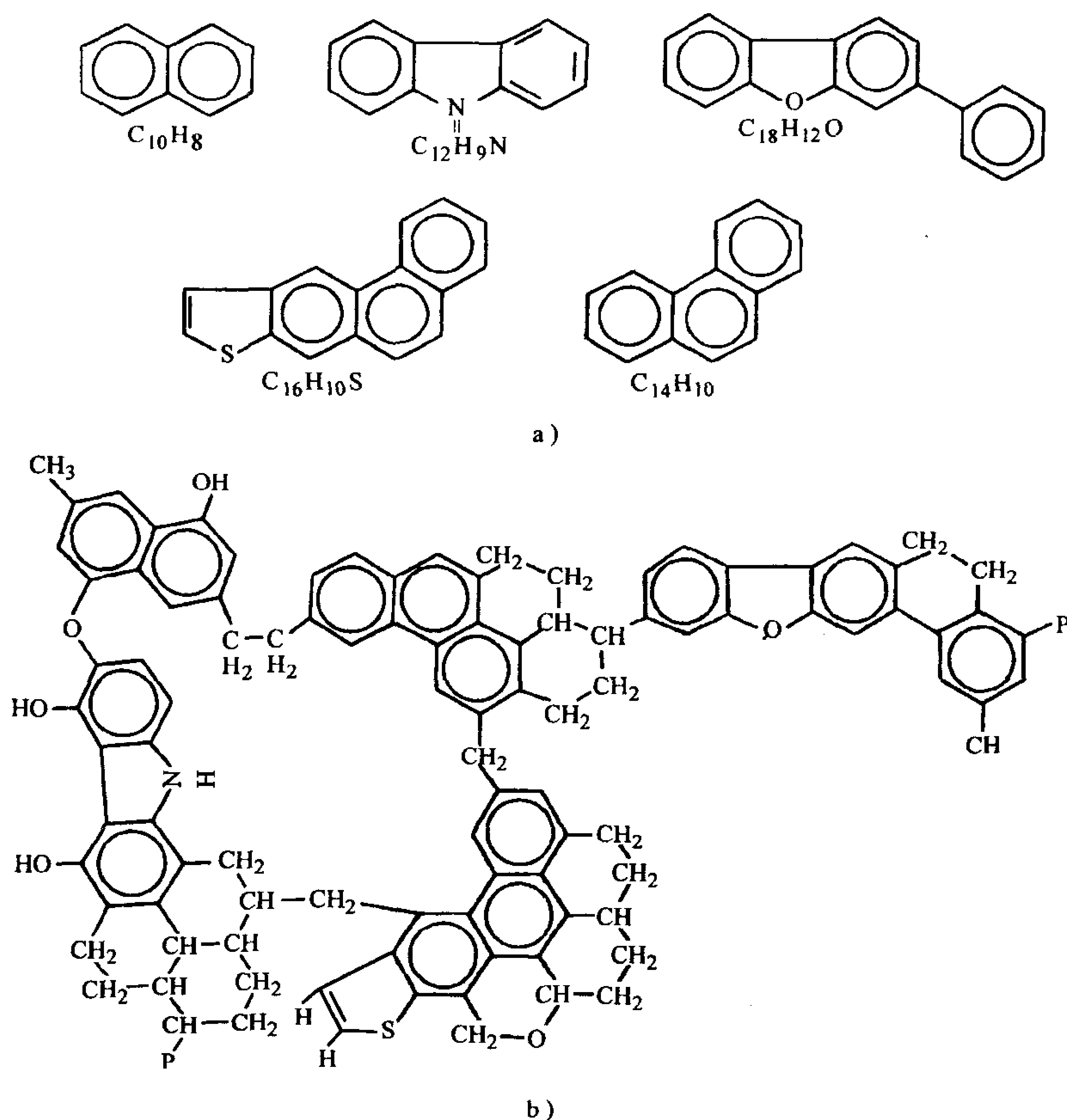


图 6-3　煤模型分子的基本结构和总体结构

a) 设想的煤大分子中的五种基本结构　b) 煤模型分子的结构

这个煤的“模型分子”是由两个键与煤结构的其余部分相连，因而是较大的大分子结构的一部分，分子的五种芳香族——氢化芳香族结构是由一个芳香簇和四个脂族桥相互连接。

X 射线的试验还表明随着煤阶的增高，每个芳香族中环数也增加，最后形成完全缩合的石墨结构。研究表明，煤中原子间距在某一维中比另外两维大约大 2～3 倍，这表明煤的层状结构中，有呈高度平面结构的聚合物分子，有相当大的内孔体积及表面积。事实上这种层状排列现象甚至存在于较大规则的较低煤阶煤的相互盘绕及交联键合结构中。

6.1.3　煤结构与热解反应的关系

从上述煤的结构可知，煤的**热解**过程实际上是煤的大分子在温度较高时，某些弱键发生断键，析出轻质的气态物质、焦油，残余的分子键再聚合生成稳

定的主要由碳组成的大分子。

一般认为，当煤被加热升温时，在200～400℃的温度区域内，开始热解之前，煤的内部首先发生的三个过程是：

1）氢链断裂；

2）非共价结合的分子相气化和传递；

3）这些分子相与煤中大于10%（体积分数）的氧发生低温交联。

在热解的初期，最弱键发生解聚而生成小分子链。这些分子链从氢化芳族或脂肪族中释放出氢从而使氢原子浓度增大。如果这些分子键足够小且在从碳颗粒蒸发和逸出之前不发生中温交联，它们便形成焦油，中温交联反应略比解聚反应慢，其生成物是CH_4。

热解初期的另一个过程是官能团分解，析出以CO_2为主含有轻质脂肪族和一些CH_4、H_2O的气体物质。析出的CH_4、CO_2和H_2O会产生交联，对焦油的析出有重要的影响，当煤中的氢族或脂族部分所能提供的氢被耗尽时，热解的初始阶段也就结束了。

煤热解的第二阶段是官能团分解成CH_4、HCN、CO、H_2等气体。

上述热解的各个环节反应过程因不同煤结构、煤颗粒大小及加热条件而有所不同，因而挥发分的产量、析出速率及产物的组成与上面三个因素有关，但其中最主要的还是煤的结构。煤颗粒大小及加热条件主要是由于加热速率不同，以及断键和官能团分解过程不同，从而影响挥发分的产量及产物组成。

6.1.4 物理因素

在煤的加热过程中，有许多因素与煤的热解相关，如煤的塑性行为、煤的内部结构以及传热传质过程。

6.1.4.1 热塑性

煤的**热塑性**是指当煤在一定温度范围加热到煤的软化点以上并保持一定时间后发生软化、变形，最后固化成半焦，具有塑性的煤也称为粉结煤。因为在塑性状态下，煤的颗粒为粘稠状液态物质，可聚集，固化后形成块状物。

煤的塑性状态的形成与热解有联系。在动力学上，塑性化与热解过程也有许多相似之处。塑性化的温度极限和持续时间取决于加热速度和其他条件。根据试验，在约0.05℃/s恒定加热速度下，塑性化区域约在20～500℃。当然其变化区域视煤种而变，随着加热速度提高，塑性化的区域将移向更高的温度。

6.1.4.2 煤的内部结构

热解的煤及半焦的内部结构对热解反应也是很重要的。实际上，从任何煤所得到的半焦微结构（分子筛结构）的孔隙度随热解温度升高均稳定地增大。但是，这些孔对穿透分子的可通过性只有在温度低于500～600℃时才增加，而

后，在 600～1000℃时则急剧地下降。可通过的表面积的变化情况对非粘结煤有相似规律，但对粘结煤则明显不同，其尖锐的最低部分扩展到整个塑性区。

塑性煤热解时所发生的最明显的宏观变化是在液状物中有气泡的形成和流动。在热显微镜下可以观察到颗粒先是软化、变圆，然后膨胀，随热解的继续进行大气泡不断地冲破颗粒表面，最终形成的半焦具有较大的孔隙度，估计可能由截留的气泡所形成。

将塑性煤在氮气中用中等速度或快速加热，会膨胀形成称作煤胞的中空半焦颗粒。在煤胞形成过程中孔隙度的发展也达到极限，煤胞结构变化很大，但其特点是，连接的球形壳中一般有一个或几个大洞穴，经过显著膨胀，通常体积要比原来煤粒大 40 倍。若煤胞表面不存在孔，说明原煤中任何大孔在塑性化区域均未留下通道。上述讨论说明，煤的内部结构会对煤中挥发分的析出产生较大的影响。

6.1.4.3 传质过程

塑性煤挥发分析出时一般会产生气泡，在塑性化过程中形成的不能穿透的孔结构使流体扩散流动受阻时，颗粒内部将形成高压气体区，在克服粘液和其他力时膨胀而产生气泡，最后以细小射流形式冲出颗粒表面。非塑性孔隙结构可通过性的减少，估计也会形成高压区，但这些煤不能流动，并使最初形成的气泡膨胀。因而，可料想到，压力将上升，直至流体的流动速度与挥发物产生的速度相匹配，或煤粒爆裂时为止。实际上，后一种现象对非塑性煤是可以观察到的，特别是有的褐煤被加热时会爆裂。

利弗伦（Lewellen）对塑性煤中挥发物的流动提出气泡经历传递模型。该模型描述了在粘滞力、压力及表面张力作用下，充满挥发物的气泡经历成核、生长、聚结和逸出过程。在几种作用力中，相对来说，表面张力不起重要作用。由于挥发物的形成以及伴随在气泡表面二次反应产生的物质集积，使物质加入气泡和从气泡消失。此模型的一个重要特点是，假设分解物的粘度与其中所含塑性物的质量百分数成反比，塑性物由热解产生并进入挥发（气泡）相，其速率是传质控制。因此，流动性是受热解速度影响的一个过渡性质，可用于解释试验上所观察到的软化和固化现象，也可以真正地描述瞬间气泡生成、颗粒体积、挥发物从煤粒周期地释放、以及其他有关颗粒行为的性质。曾严格地将此模型与试验现象进行对比，对比的内容包括颗粒粒度、压力及加热速度对挥发分产率和颗粒膨胀的影响，模型计算的结果从总体上看与实验结果相符。

实际上在挥发分析出时，控制因素不一定是化学动力学，传热传质也有可能是挥发分析出的控制因素。试验结果表明，诸如挥发分析出速度等参数可能与粒径无关，但在一定的工况条件下可能又与粒径有关。以下讨论三种传热传质控制的极限情况，即三种不同的控制因素。

(1) **外部传热** 如果传热阻力主要在颗粒和其周围环境之间，则在升温过程颗粒的温度是均匀的，而且升温速度随颗粒直径的增大而减慢。在这些条件下，升温过程中热解速度随粒度减小而加快。但是加热速度超过某一数值之后，升温过程中反应的质量是可以忽视的。因此，对小于某种颗粒粒度的煤样，热解速度实质上是受化学动力学控制并取决于最终达到的温度，而不决定于加热速度或颗粒大小。计算表明，转折点约在颗粒直径约为 1μm 处，但是答案明显地要取决于假定的热解动力学和热传递至颗粒的方式。

(2) **内部传热** 外部传热系数在某些系统内可能足够高，足以使颗粒内部产生相当大的温度梯度（如流化床、强烈搅混反应器以及夹带流反应器等)。在传热速度完全受控于颗粒内部的极端情况下，热解速度受化学动力学控制，并与传热传质控制之间的转折点及颗粒大小有关，小于该粒度时，在有显著反应之前，颗粒中心温度非常接近其表面温度。彼得斯（Peters）等提出了经验式来说明颗粒直径为 250～2000μm 时所观察到的表观零级反应，热解速度与颗粒直径的 -0.26 次方成正比。此时，蒸发前沿通过颗粒的传播其挥发物释放速度受颗粒温度梯度所控制。

(3) **传质** 埃森哈（Essenhigh）用多孔半焦基体内收缩形成的球体液芯模拟较大颗粒煤（295～4760μm）的热解。假定反应速度是受挥发物由液体表面经过半焦外壳的传递速度所控制，由试验得到，**脱挥发物所需的时间**与颗粒直径的平方成正比，比例系数 K_v 是与半焦的透气性成反比，而与煤中挥发分含量成正比的常数。在上述颗粒粒度范围内的 10 种英国煤的埃森哈单颗粒数据肯定了这个平方定律，K_v 的平均值为 0.9s/m^2。这个结果显然与上面讨论的彼得斯的结果不一致，但直接对比是困难的，因为埃森哈并未规定 K_v 的温度函数关系，而彼得斯认为是直线关系。

实际上，将上述平方关系外推到颗粒直径小于约 150μm 时，会对热解时间严重地估计过低，这意味着此时传递过程不是速度控制过程。然而，小颗粒中不存在这种控制并不能说明传质过程对于挥发物产率和组成不重要。对细颗粒，化学热力学是速率控制因素，而热解产物的产率取决于传质及二次反应间的竞争。

6.2 煤的热解

由上一节的讨论可以知道，**煤的热解**过程实际上是煤中的大分子在温度较高时某些弱键发生断键从而形成轻质的气态物质和焦油的过程。

按煤的热解过程所处的环境分类，一般的热解过程可分为三类：

1）在惰性气体中加热时煤中挥发分的析出过程，如煤的汽化、炼焦过程等

均属此类。

2）在氧化性气氛中加热时煤中挥发分析出的过程，如煤的燃烧过程初期经历的热解就属于此类。

3）在氢气气氛中的热解，一般在化工过程采用，如着重于生产甲烷的加氢气化过程和着重于生产液体产物的加氢干馏过程。

这里主要介绍的热解是指前面两类过程。

6.2.1　概述

由于热解过程在工程及理论研究上的重要性，许多研究者在各种试验条件下对煤的热解进行了基础研究。由于各种工艺过程的条件差异非常大，对煤热解的研究范围也十分宽。例如，同样是应用于煤的汽化工艺，用于煤的地下气化的研究条件为加热速率为 0.02～0.2℃/s，颗粒粒度为 0.01～10m；而采用通常的气流床技术，颗粒粒径则≤100μm，升温速度一般为 1000～5000℃/s。所以各种试验的方法及工艺也是千差万别的。测量的方法本身也经常影响试验结果，试验的仪器、方法及条件对煤的热解及产物亦有较大的影响。本节主要介绍各种不同的试验方法。

试验方法一般可分为两大类，*静态样品法和连续流动法*。前者煤样是静止的（对煤来讲是间歇性试验），后者煤样为连续进料和出料，二者在分析上各有优缺点。

表 6-3 给出了煤热解的几种主要的试验方法及条件，煤热解失重分析中最典型的例子是挥发分标准工业分析，将 1g 左右的煤样（粒度为 200μm 以下）放入预先已加热到 900℃ 的箱式电炉中加热 420s，扣除水分后的失重即为挥发分含量。

表 6-3　热解试验方法及条件

试验方法	分　类	停留时间 /s	温　度 /℃	加热速度 /（K/s）	压　力 /（101325Pa）	颗粒粒度 /μm
工业分析	静态	420	850	15～20	1.0	≤250
坩锅或吊篮	静态	300～1800	400～1800	0.05～250	1.0	≤400
固定床	静态	10～36000	400～1200	0.02～300	1～400	250～3600
固定床慢速	静态	1000～10^6	400～1100	0.0001～0.5	1～70	≤2000
热天平	静态	1～7200	400～950	≤100	1～100	400～1000
电热栅	静态	0.1～1800	300～1500	100～15000	0.001～100	50～1000
流化床	流动	10～26000	400～1000		1～50	100～1000
机械搅拌床	流动	≤0.5～10	600～1100	50～200	1.0	1000～15000

（续）

试验方法	分　类	停留时间 /s	温　度 /℃	加热速度 /（K/s）	压　力 /（101325Pa）	颗粒粒度 /μm
夹带流	流动	0.001～20	400～2000	1～200,000	1～500	40～200
自由下落	流动	0.4～10	400～1500	—	1～500	40～300
粉煤火焰	流动	0～0.8	200～1550	≤22,000	1.0	≤100
等离子加热	流动		3000～15000			
激波加热	流动	0.001～0.002	400～900			40
闪光辐射	流动	0.002～0.008	100～400	～5×10^{6}		5～10

固定床方法也是测量煤热解产物的一种常用方法。试样放在一个固定床上，气体经计量后以恒定速度通过煤床，煤床在电炉中也以恒定速度被加热。煤层温度用床层中的热电偶进行监测。载气吹扫出的气体产物先经净化，再用气相色谱或质谱进行分析，这样就可以得到各种生成物如碳的氧化物、水、烷及烃生成速度的时间解析。固定床一般加热速度较慢，但试样量可以较大，从而提高测试精度。

热天平方法是研究煤热解的一种常规方法。随着现代热分析技术的发展，使热天平的测量精度进一步提高，试样量可减少到数毫克，加上加热速度的提高，使热天平技术成为很有用的热解特性研究手段。由于这项技术容易规范化，目前已引起极大的重视，如美国 CE 公司已将其列为常规煤质分析手段并代替了传统的工业分析方法。热天平采用一圆筒形金属网篮，内装有约 0.5g 煤样，放入已经预热的反应器内，连续记录样品重量。在目前的仪器水平下，能够达到的最大加热速度大约不高于每秒钟几百度，采用热天平通过计算可以得到热解反应的动力学参数。

金属网栅加热方法一般采用不锈钢制成圆筒在一定的气氛下进行热解试验，用微量天平称量电热网栅及试样的重量变化，控制电热栅的加热速度就可做到在不同升温速度下煤热解特性。采用质谱分析还可以测得气体成分随时间的变化过程。采用这种方法的主要缺点为：①由于加热需要必须连接较重的导线，这样会妨碍转化率的连续测定。②由于热的金属网上的催化裂化可能会显著改变热解产物的成分，这在研究热解产物时应十分注意。例如某些煤样在 700～1000℃ 时表现出负失重的情况。据分析，这是由于热解产物在低于 700℃ 时从煤中逸出，在较高温度下，它们在金属网栅上发生裂解，大量炭再沉积所致。当然负失重可以用气体连续吹扫等方法排除，但气体成分的改变将很难消除。

采用**流化床热解方法**可以获得相当高的加热速度，其热解过程是一种典型

的煤热解及汽化方法。在进行流化床热解及汽化过程机理性试验时，有其独特的优点。采用流化床方法还可以进行不同气氛下煤热解的气体成分随时间的变化过程。

机械搅拌方法与流化床热解方法有一定的类似之处，但由于采用机械桨连续搅拌，颗粒温度的测量存在着较大的困难，所以一般很少用作纯动力学试验，而用作同一工艺过程的机理性研究。

夹带流方法是指气体夹带煤粉颗粒流动通过加热的反应器，其主要目的是希望达到快速加热的同时能得到足够的产品，以便进行分析和研究。夹带流方法可以达到较高的升温速度，并可进行气体成分分析和挥发分的产率测量。挥发分的产量一般可以按下列三种方法测定：

1）根据半焦分析，用灰分作为示踪物进行灰分平衡而得到。采用这种方法，即使有半焦损失（如粘在或沉积在管壁、管路上）也没有关系。

2）根据气体分析，计算残留于固体中碳的质量分数，但此时需假设在测定的夹带流反应器的温度下已达到了平衡。

3）直接收集半焦进行称量。采用第一种方法测得的热解产率会高于第二种方法，其差值明显地可以代表热解产物在高温气流中裂解形成的碳黑。

自由沉降反应器是煤从反应器的顶端分散落下，以终端速度通过加热段，在加热段中被高速加热而热解，热解产生的气体被载气带出。该方法主要是进行煤热解产物组成成分分析，而较难进行动力学研究。这种方法的特点是在快速加热条件下能使煤热解而发生团聚现象。但由于煤粒膨胀或热解引起的煤粒相对密度的明显变化使对停留时间的估计十分困难，因而这种方法较难用于动力学研究原因。

等离子体高速加热煤粉热解的方法可以达到极高速加热的目的。等离子体一般采用低压高电流通过每个同心电极之间充气区域而形成，煤以夹带流的方法通过等离子体区域时快速热解。

采用**激波管加热的方法**也可以达到极高速加热的目的。激波管加热方式能够使颗粒周围的气体达到精确计算的温度-时间历程，包括基本上一步升到试验温度和快速冷却。快速冷却是随着激波发生的膨胀波引起的。煤颗粒的加热和冷却基本上是通过颗粒周围的气体边界层的热传导。在悬浮体中分散很广的颗粒能够使由颗粒产生的挥发物被周围气体所稀释，而与其他粒子没有明显的接触。

就观测初始热解产物而论，不论是激波管还是等离子体都可快速加热，但是，其缺点是，煤是由颗粒周围的热气体经热传导而间接加热的。这种方式为挥发物与周围的气体进行反应提供了极好的机会。曾经用过几种辐射加热技术来避免用气体作为热传递介质的不足。但也还允许在因其他理由需要时使用气

体，因为通常形式的辐射能实际上能透过大多数气体。

采用闪光热解或激光照射的方法均可获得很高的加热速度，一般可用于煤热解成分的分析，特别是诸如一次生成产物和自由基生成等的研究上。

应该指出的是，在研究煤的热解特性时，煤是在各种不同的加热速率、气氛、压力等条件下得到的，热解产物必须和工业分析测定的挥发分含量仔细加以区别，因为后者仅是一种简便的标准。但当试验条件与工业分析条件相差很远时，很可能成为一个容易使人误解的指标。例如，经常错误地将工业分析挥发分与在气体中充分分散的粉煤的挥发物的可能收率相提并论。在工业分析中，煤粒在填充床中所逸出的挥发物会经受二次反应，包括裂化及固体表面上的炭沉积，然而这些反应在床层内进行的程度目前还不是很了解。

许多研究者的研究表明将惰性气体预热夹带细煤粒，并很快地加热至950℃或更高的温度，煤的挥发物收率会超过工业分析挥发分，但在大颗粒慢速加热时，往往挥发物收率会低于工业分析挥发分。若 V^* 为煤样在无限长时间（$t \to \infty$）加热时挥发物最大收率，相当于较长停留时间的测定结果，而 VM 是工业分析挥发分，视煤种和工况不同，V^*/VM 一般为0.75～1.36，而不是所有煤在任何情况下，热解产率都会超过工业分析挥发分含量，而且一般 V^*/VM 值很难超过1.36。

6.2.2 温度对热解的影响

在通常的热解温度下，温度越高热解产物的生成量应越大，但曲线的形状随加热速率或煤种的不同而有所不同。

德赖顿（Dryden）用大量的美国和英国煤进行慢速干馏得到了挥发分产率与温度的关系图。如图6-4所示，按1000℃时的热解产物，做了归一化处理。这条曲线可以看作是一条适用于任何煤样的通用曲线。

当然图6-4并不能说明，在1000℃以上，合理的较长时间内，热解产物的收率与热解温度无关，实际上煤种不同或加热速率不同，曲线可以产生平移，但曲线形状基本保持不变。

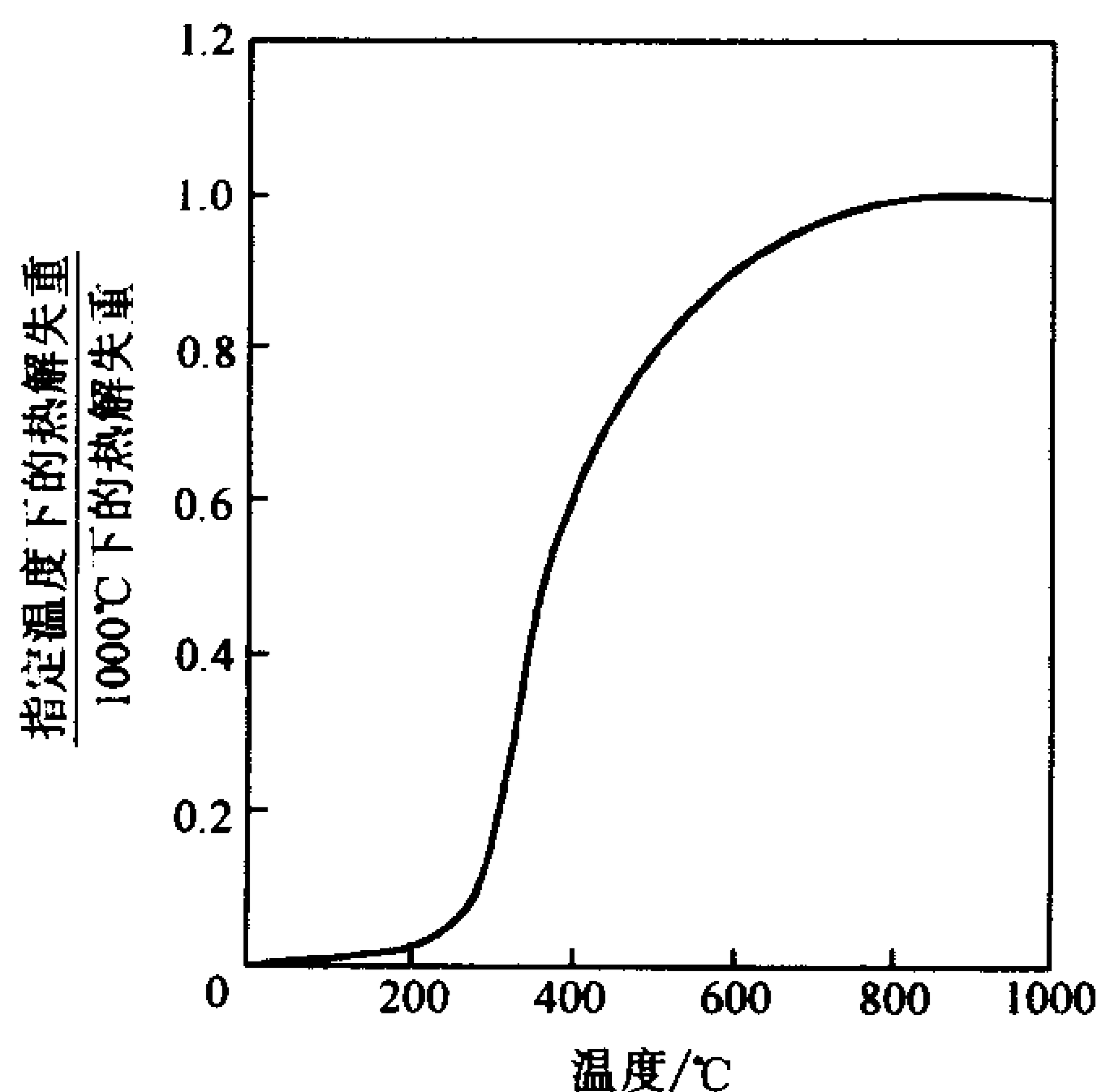


图6-4 温度对热解失重的影响

6.2.3 加热速率的影响

加热速率对热解产物的影响比较复杂。与类似于工业分析挥发分测定的慢

速加热相比，煤快速热解确实可保持较高的挥发分产率，但许多研究者认为这并不一定是加热速率本身的影响。因为采用快速加热技术，煤必须均匀地铺在加热网或均匀分布在气流中，这样就可以避免某些用类似工业分析等方法时会有的裂解反应和炭沉积，因而提高了热解产物的收率。因此，许多研究者认为，有时产率的提高归结于加热速度，可能主要是由于采用了为达到快速加热而采用的试验条件有关。浙江大学在热天平升温速率范围内进行的试验也支持该结论。

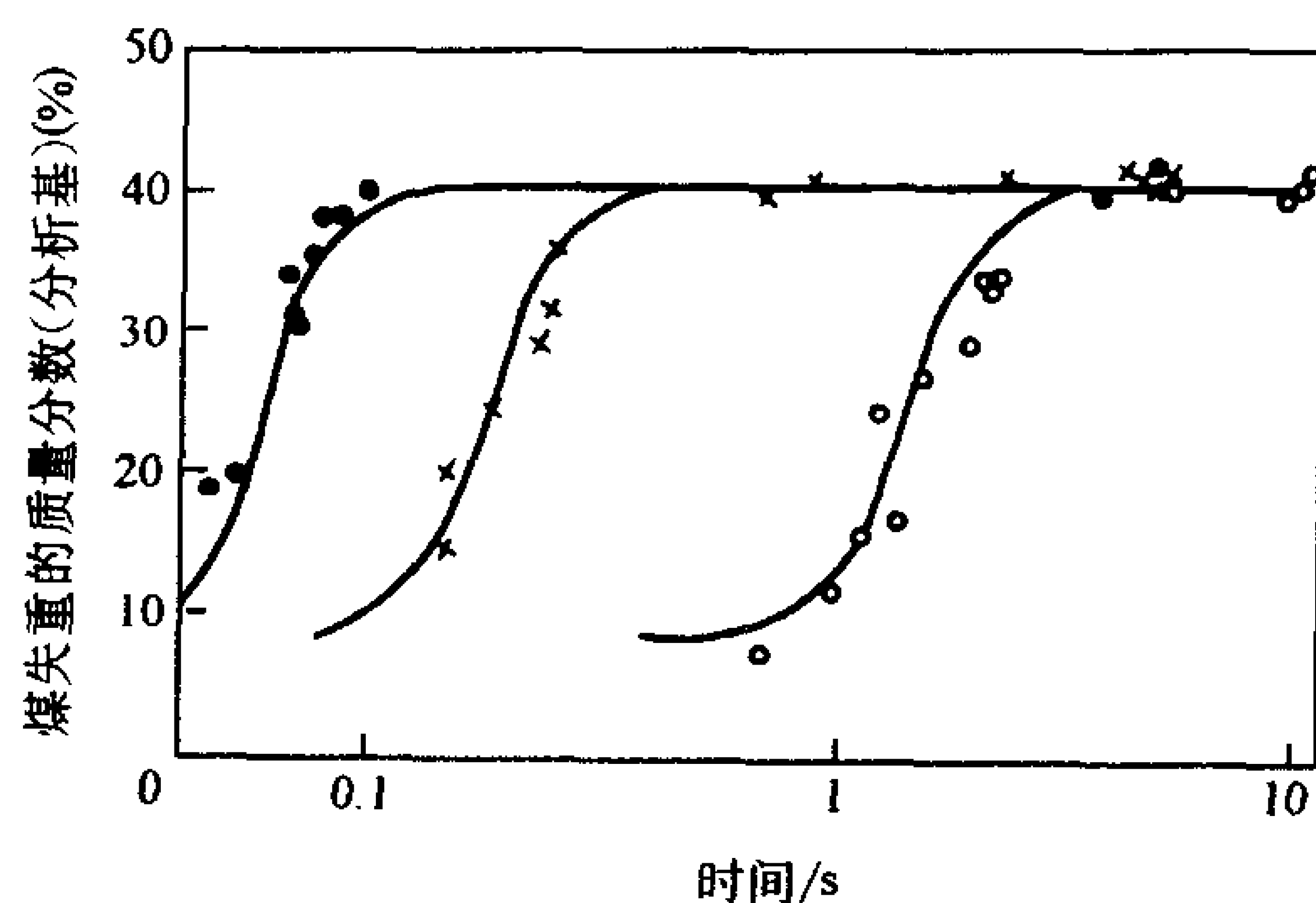


图 6-5　不同加热速率下热解失重量随时间的变化关系

但是，加热速度确实对热解的温度-时间历程有明显的影响。如果煤在炉内的停留时间一定，加热达到一定的温度后，维持该温度至一固定的停留时间，此时提高加热速度会使热解产物的产率增加。如果停留时间足够长时，产率基本不变。不同加热速率下时间对热解产率的影响可参见图 6-5。从图中可以看出，在试验的工况范围内，加热速度的增加并不影响最终的热解产率，但可以明显地缩短达到指定失重所需的时间，也就是说提高了热解产物析出的速率。

图 6-6 所示为不同温度下加热速度对热解产物生成量的影响关系。图中显示的温度是按一定的升温速率所达到的温度。由图 6-6 可以看出，随着升温速率的提高，达到一定的热解失重量的温度也随之提高。如果热解失重量为最终的 90% 所对应的温度，在升温速率 1℃/s 时为 860℃，而升温速度为 1000℃/s 时为 1200℃，升温速度为 10^5℃/s 时高达 1700℃。从图中还可以看出，当加热速度提高时，不仅最高热解产物析出速度所对应的温度移向高温区，而且产生一定分数的热解产物的温度范围变宽，这反映了在给定温度下，热解产量与该温度下所经过的时间有关，即与加热速度有关。由于同样的理由，加热速度会影响到在达到一定温度之前所产生的热解产物的累计量，后者又影响

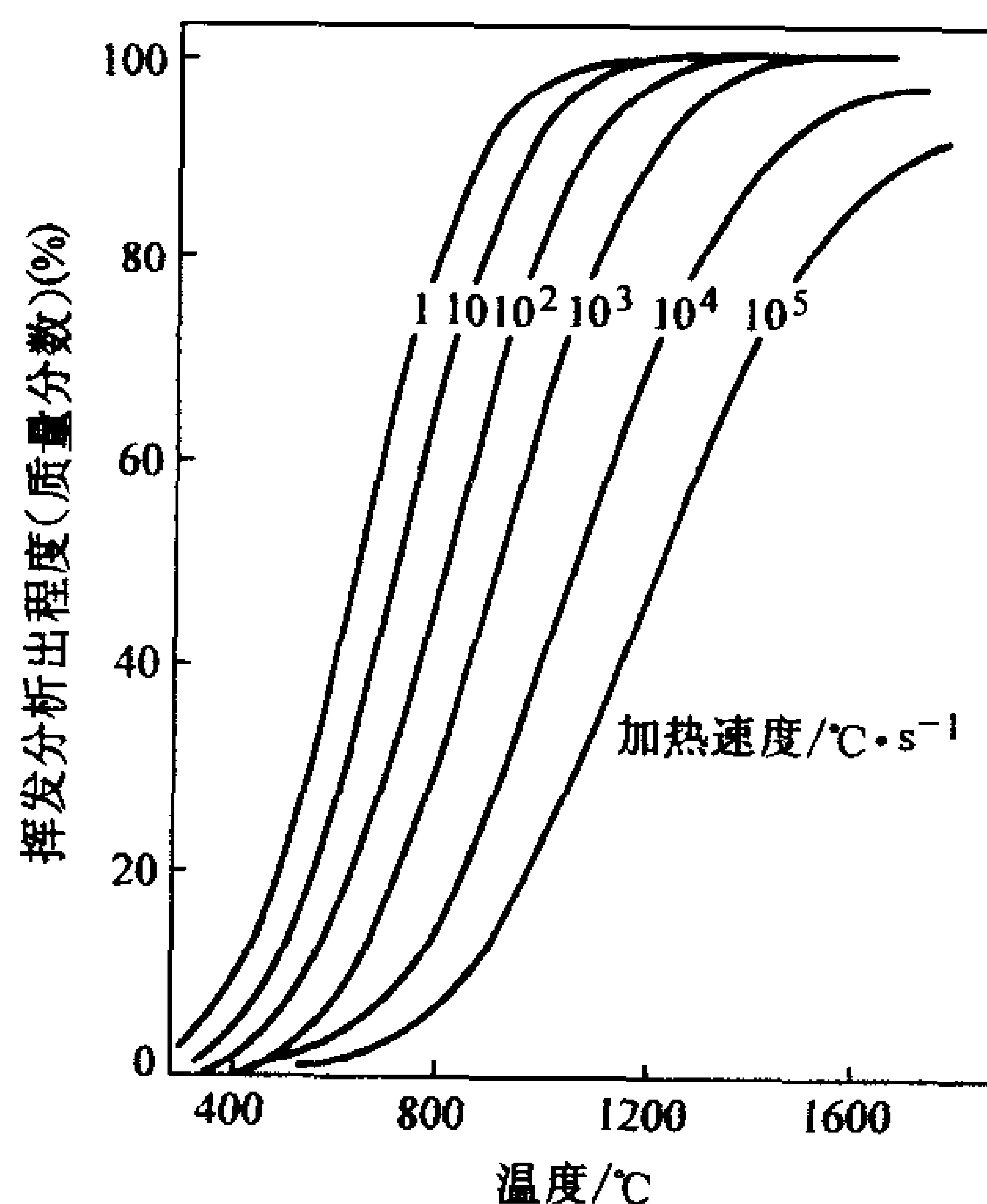


图 6-6　不同温度下加热速度对热解失重的影响

到在该温度下瞬间热解的速度。当二次反应是重要因素时，加热速度对温度-时间历程影响会对热解产物的最终结果有明显的影响。

6.2.4 压力的影响

煤在热解时会发生二次反应，主要包括裂解及析炭沉积。二次反应可使焦油中某些组分转化为较重的和较轻的组分，当压力降低时，由于热解产物在煤粒中逸出时的阻力较小而不易发生，这样就会使煤在压力较低时热解失重量增大。

在研究煤的原始热解时，可以采用减压热解的方法。此时产生的焦油受二次反应的影响较小，即可以认为是一次热解的产物。

图 6-7 所示为压力对热解产物析出的影响。试验用煤的工业分析挥发分为 41.5%（质量分数），实验温度为 1000℃。从图中可以看出，随着压力的增加，热解析出量是单一下降趋势。这说明由于压力的增大，煤粒内部裂化及炭沉积度增大，常压下热解析出量为 50%（质量分数），而在真空下可高达 57%（质量分数），10MPa 的压力下却仅为 37.2%（质量分数）。从图中还可以看出，在高压和低压下热解析出量均有一个渐近线。这是由于当煤粒的外部压力减至一定限度值以下时，热解过程中煤粒的内部压力就可能不受外部压力的影响，因而出现低压下的渐近线。如果压力增加，情况却正好相反，压力越高则可参与二次反应的组分消耗越大，而热解析出量减小，乃至高压下接近于极限失重。一般认为是由于对二次反应敏感的组分已经耗尽，此时压力的增大，不会再对热解析出量产生影响。可以认为高压极端渐近的最大失重值代表无活性热解产物的产量（V_{nr}^{*}），而减压至真空下，又增加的这部分失重量代表活性热解产物的产量（V_{r}^{**}）。

图 6-8 所示为与上述煤种相同的煤作原料时温度压力对热解的共同影响。从图中可以看出，仅在某一定温度之上时压力的影响才表现出来，在图上约为 600℃；在高于此温度时，较高压力下的失重率几乎与温度变化无关。鉴于上述对压力影响的解释，这些数据说明在低于某一温度下形成的挥发物在煤粒中的温度、时间及其他条件下对二次反应实际上是惰性的，而大部分煤粒在较高温度下又增加的挥发物都是活性挥发分。虽然这些描述可用作定量计算，明显地，从机

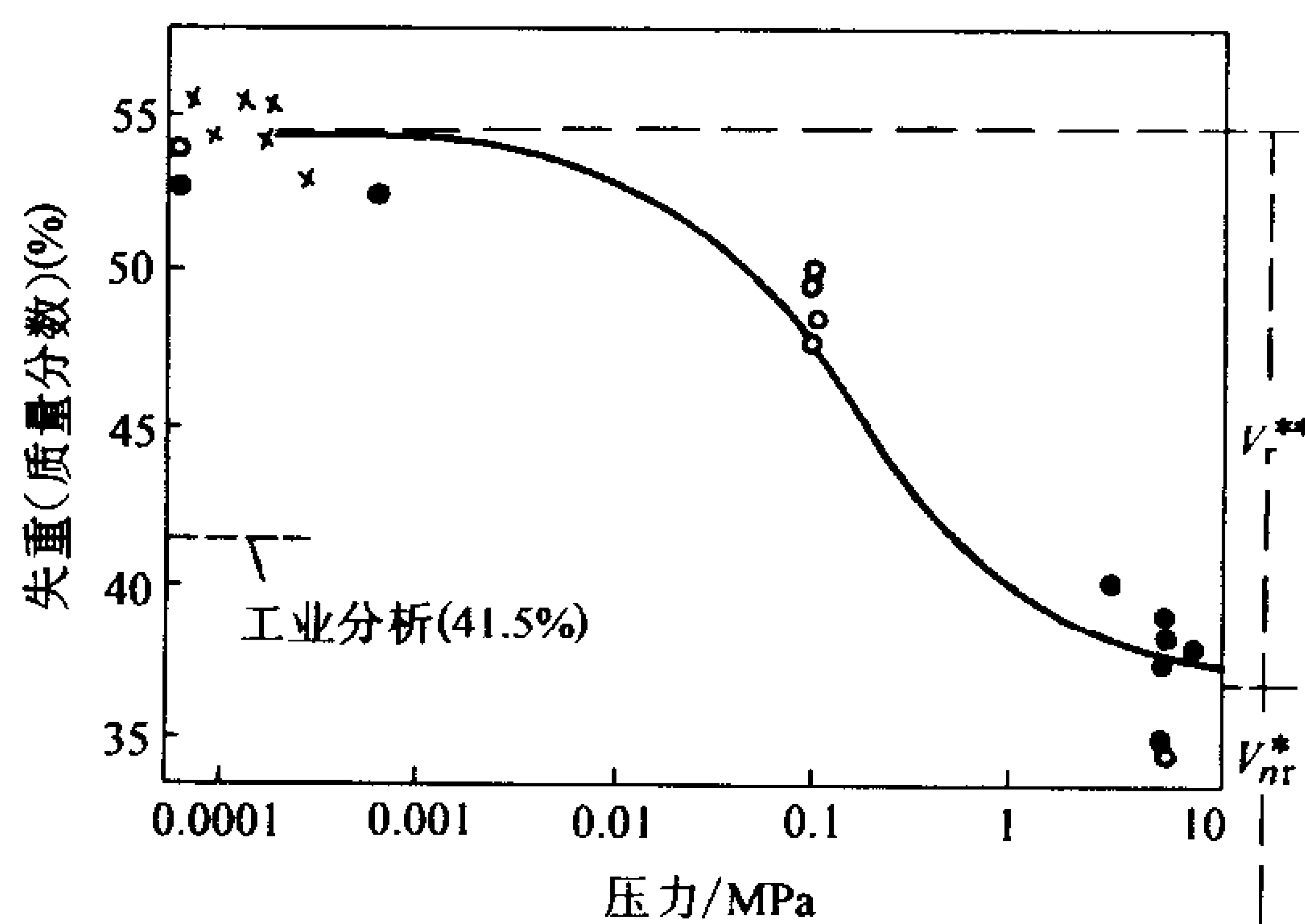


图 6-7 压力对热解失重的影响

理观点看却是近似的。此外，这里所得到的 600℃ 临界温度是加热速度及最终温度下持续时间两者的函数。对这部分的研究尚有待于进一步深化。

6.2.5　颗粒粒度的影响

许多研究人员研究了煤粒粒度对热解析出的影响，但由于不同颗粒在相同的外界条件下，内部的温度时间历程都不一样，甚至同一颗粒粒度的温度的微小变化所引起的热解产率的变化大于恒温下改变颗粒粒度所引起的变化。因此，增大颗粒粒度对热解产率的减少很小以至可以忽略。但由于颗粒粒度的改变经常导致升温速率放慢，如果停留时间一定，则可能导致热解产物量也降低。

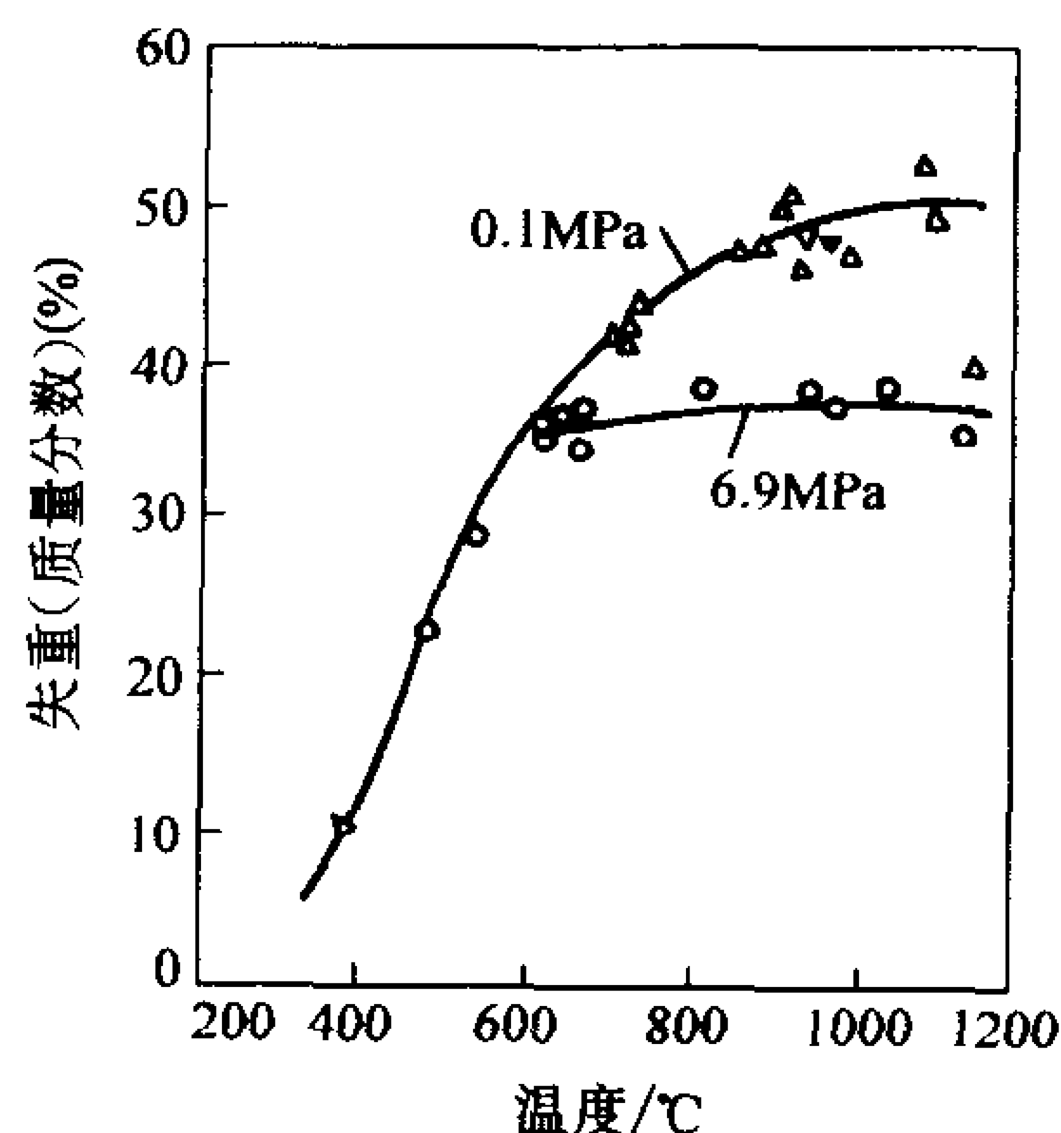


图 6-8　压力温度对热解失重的影响

由于大颗粒煤的热解产物逸出阻力较大，若考虑一次反应过程的阻力，则颗粒粒径增加时，二次反应和析炭沉积量会增加，从而造成热解产物析出量的减少。

拉诺茨（LaNauze）曾对煤粒在流化床内析出的特性进行了研究，与前述的埃森哈的结果相类似，认为热解产物析出的时间与粒径的 n 次方成正比，但 n 值在 1.5～2.2 之间变化，而不一定是埃森哈所提出的 2。上述变化关系实际上主要反映了内部传热和热解产物扩散传质的影响。

6.2.6　煤种的影响

煤种对热解失重的影响是明显的，主要表现在不同的煤种的工业分析挥发分有差别。这样，在热解失重上，不同煤阶的煤的热解失重变化就会很大。对于无烟煤，其热解失重量就很小；而烟煤就相对较高，而且挥发分含量越高，挥发分的析出速度就越快一些。根据德赖登（Dryden）的研究结论可知，若挥发分含量增加 10%（质量分数），则达到最终一定质量分数的失重量的温度将下降 50℃。

6.2.7　气氛的影响

煤热解所处的气氛也会对热解过程产生影响，在不同的工艺过程中，煤热解时所处的气氛会不相同。如，在煤燃烧时，热解是在空气中进行，此时热解产物析出后马上会与空气中的氧气发生反应；而在气化或干馏过程中，热解是在热解产物的气氛中进行；如果为了生产液体产物而采用的加氢干馏过程，热解又是在氢气气氛中进行，这三种热解过程是有一定的差别的。

由于热解产物的燃烧会使煤粒本身的温度历程发生变化，因而会影响空气中煤的热解过程。浙江大学曾对煤挥发分析出与含水量的函数关系进行了研究，这主要是针对水煤浆和煤泥的热解过程。研究表明，除了水分蒸发过程影响了颗粒升温速度外，热解产物的析出与初始的含水量没有明显的关系。在氢气气氛中一般热解产率会超过工业分析挥发分含量，因为氢的存在干扰了形成半焦的二次反应，使一次反应生成甲烷，这在燃烧过程中较少遇到，这里不再详述。

6.3　热解产物的组成

6.3.1　概述

图 6-2 所示为原煤有机结构的一个模型。该类型的煤热解时在其几个薄弱键桥处首先发生断裂，按图 6-9 所示的模型发生热解。结合图 6-2 和图 6-9 可知，原始煤包括羧基（产生 CO_2）、羟基（产生水）、醚（产生 CO）、芳香烃、氮和非挥发性的碳，实验已经观察到在挥发分析出过程中产生的焦油与母体煤非常相似，这些焦油的成分往往可以从母体煤中得到识别。

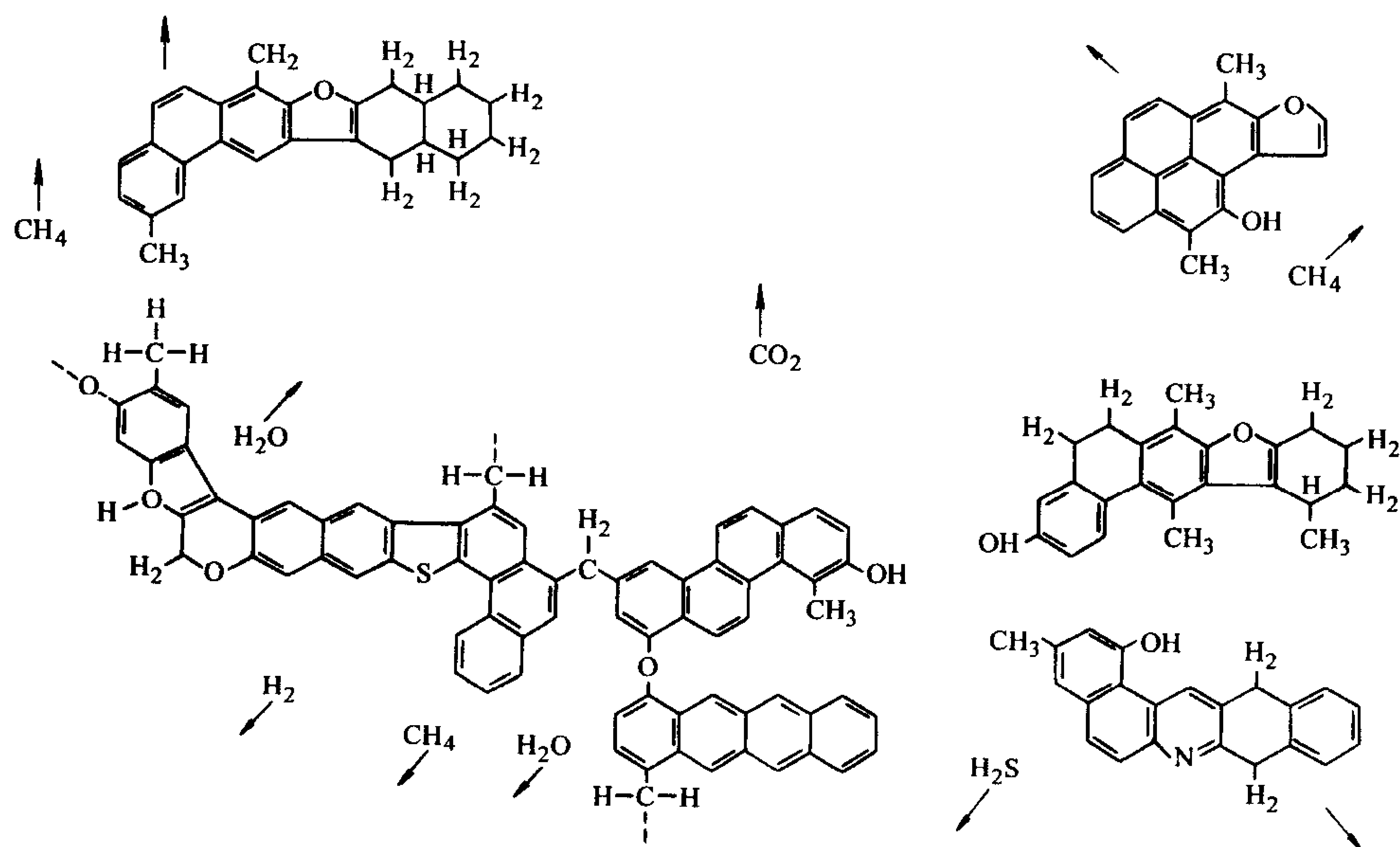


图 6-9　热解时假想的煤大分子的破裂

从图中还可看出，热解产物主要是由焦油及气体所组成。气体成分中，多数情况下甲烷是主要组分，其余为 CO_2、CO、H_2 以及轻质烃等。对于热解产

物，一个很明显的事实是，煤种明显是一个影响组分的主要因素，而且温度、加热速率等也会对各种成分产生很大的影响。如，温度升高，CO_2 浓度减少，CO 和 H_2 浓度会增加。下面讨论各种影响因素对热解成分的影响。

6.3.2　温度的影响

温度是影响煤的热解产物组分的最重要变量。温度影响包括两个基本方面，一个是对煤本身的热解，另一个是对热解产物的二次反应。在不存在二次反应的情况下，某一个挥发物组分产率均随温度升高而增加，即随着产生该组分的分解反应的增加而增加。在存在大量的二次反应时，温度的升高将提高某些组分的产率，而抑制其他组分的产生，当然它反映出由于二次反应相应地引起的某些组分的产生或消耗。温度的影响很明显地与时间的影响有联系。但如果反应速度是化学热力学控制时，则后者相对地只起次要作用。如果考虑到传热或传质因素时，时间因素的重要性将增大。

实际上，实际测得的热解产物的各组成成分不太可能不受二次反应的影响，实际测得的热解产物成分总是有部分二次反应的影响。

甲烷的形成可认为包括几个相互重迭的反应，可能两个或四个反应平行进行。氢气可以在比较广的温度范围，甚至在 1～2℃/min 的慢速加热下产生。氢气的产生被认为是多个重迭的一级反应结合的产物，这些反应的活化能符合统计分布规律。少量乙烷在温度 80～300℃ 范围内形成。乙烷的形成是由于在成煤过程中形成的气体被煤吸附而保留在煤中，然后脱附的结果。温度 380～600℃ 之间出现的第二个乙烷峰可用一级分解反应来解释。热解水、碳的氧化物及氮气系由一系列反应单独形成的，氢、一氧化碳，特别是氮气在 1000℃ 时仍继续形成，表明氢、氧及氮很强地结合在焦炭结构中。

图 6-10 所示为一种烟煤在慢速加热条件下各种热解组分的析出特性，加热速率为 0.05℃/s，试样量为 50g。由于样品较多，且粒度较大，这样二次反应的机会就比较多。但很难确定二次反应的程度，从图中可以认为，煤热解过程中存在着上面所讲的大量的重迭反应。

图 6-10 给出的是析出速度随温度的变化规律，各组成分随温度的变化不是很明显。

图 6-11 所示为热解成分随温度的变化规律。试验是在常压下。惰性气体中进行，升温速率为 1000℃/s，加热至横坐标所注明的不同峰值温度下取得的，当峰值温度达到后，试样立即进行冷却后热解成分随温度的变化规律。图中最下面的曲线是固体残留物的收率曲线。很明显，固体残留物随温度的上升而单调下降，说明热解产物（包括液态和气态成分）总体上随温度上升而增加。最上面的曲线与此时析出速度的差值代表焦油的收率。从图中可以看出，焦油的

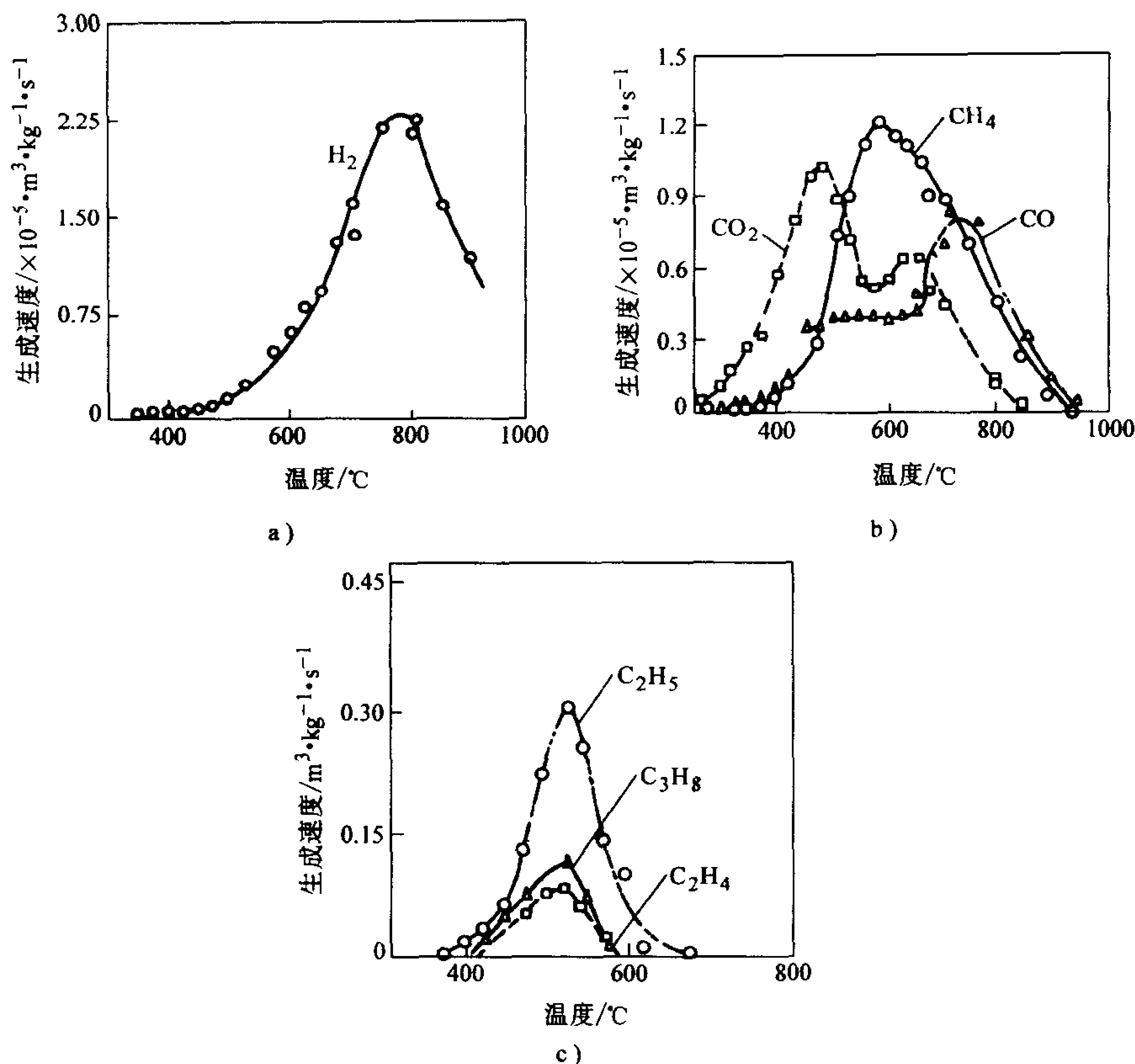


图 6-10 热解组分析出速度随温度的变化规律

收率随着温度的增高而增加，但有一个渐近值。图中焦油收率曲线与其上相邻曲线之间的距离代表氢气和气态的全部烷、烃类化合物，这些气态物质温度较高时，产率较大，但对于试验煤种产率却不是很大。其主要的组分为氢气、甲烷、乙烯等，其他诸如乙烷、丙烯、丙烷及苯等很少。从图中可以看出，CO、CO_2 和 H_2O 这三种氧化物的产率均有一个高温渐近线。

应该指出的是，图 6-11 所示的成分仅代表试验煤种。对于不同的煤种各种组成成分以及热解产物的总量均不同，但各种热解产物随温度的变化趋势却是基本一致的。

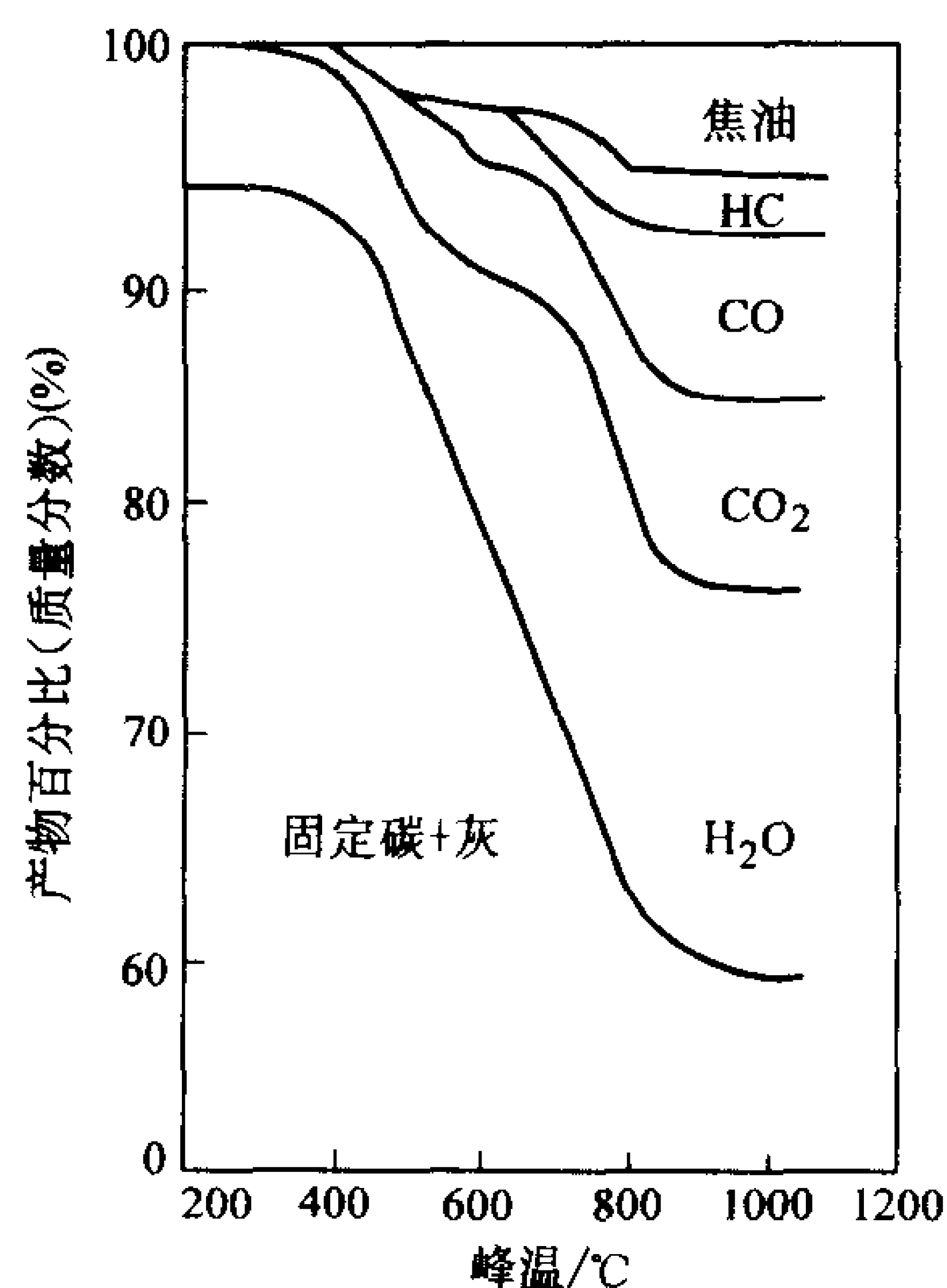


图 6-11 不同峰值温度下热解产物的组成

6.3.3　加热速度的影响

前面已经讨论了加热速度对挥发分析出的总量的影响，并指出如果不考虑二次反应的影响，加热速度本身对各种热解产物的影响不大，但会对热解的温度时间历程产生明显的影响。加热速度本身对不同的热解产物的析出影响很小。但如果在不同的试验方法时，为得到不同的加热速率，试样量以及加热速度会有所不同，可能会导致析出的热解产物在煤层中的停留时间产生变化，此时由于二次反应的影响，热解产物成分仍有可能发生变化。

对煤在恒定加热速度 $10^{-2}\sim10^{5}$℃/min 下，加热速度对各个组分的逸出瞬时速度的影响进行的研究表明，各种组分的行为与上述讨论的总热解产物的情况相似。即逸出速度达到最大值的温度和逸出一定百分数的温度间隔的宽度都是随加热速度的增加而增加。从一个含 19.1%（质量分数）挥发分的煤逸出乙烷的情况来看，逸出速度峰值时的温度分别大约在 0.02℃/min 的 410℃ 到 2℃/min 的 480℃、10^{4}℃/min 的 670℃。对这三种情况的乙烷逸出温度间隔的宽度，按照加热速度增加的顺序分别为大约 140℃、180℃ 和 230℃。温度间隔变宽的结果显示出这种组分逸出的交叠程度随加热速度的增加而增加。

6.3.4　压力的影响

压力对热解成分各组分的影响目前了解得还不是非常透彻。图 6-12 所示为在氦气气氛下压力对热解组分的影响。从图中可以看出压力越高，热解产生较多的半焦、较少的总的热解产物、较少的焦油、较多的甲烷。

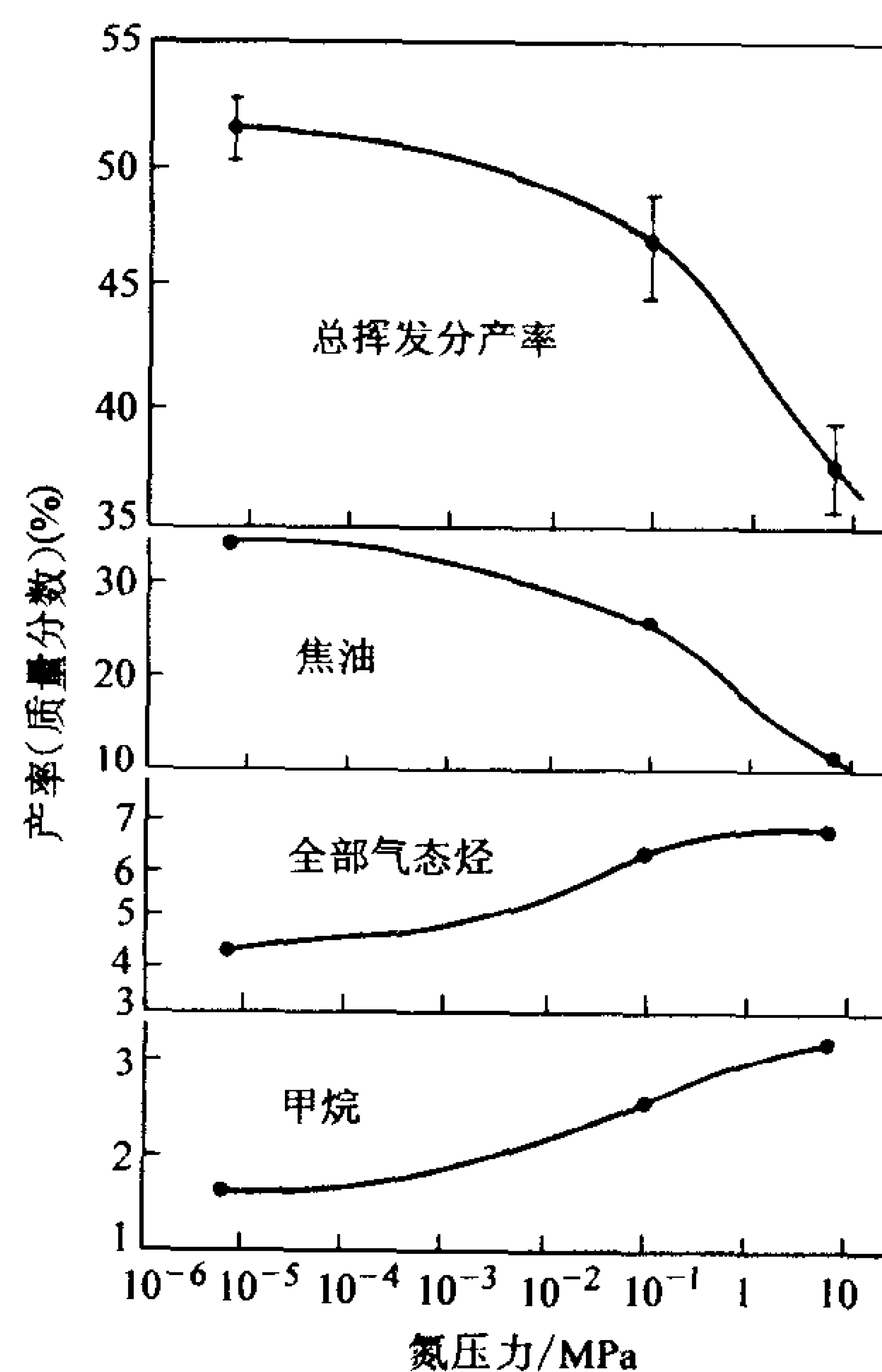


图 6-12　压力对热解产物各组成生成量的影响

应该指出的是增加压力影响最大的是消耗焦油，增加了半焦和轻质烃的收率。这种现象对于具有相对高的焦油收率的烟煤更显突出。包括裂解和半焦形成的二次反应对产物收率起了作用。甚至在二次反应机会相当小的情况下也是如此。由于薄层煤和挥发物一旦离开煤粒子，煤粒与气体没有接触，此时二次反应估计是在煤粒内部发生。而甲烷与氢气的影响是成对的，压力增加，甲烷生成量增加，而氢气量减少，但逸出氢的总和却不随压力的变化而变化，可以认为氢气和甲烷所

代表的是包含氢自由基的两个不同反应历程的产物。自由基形成是速度控制步骤。因为这种结合的氢和甲烷逸出的这个特征在所研究的整个温度范围内发生，这个解释意味着氢自由基是由许多反应形成的。

6.3.5　颗粒粒度的影响

从动力学的角度来讲，煤的颗粒度对热解是没有什么影响的。但颗粒粒度变化时，由于传热传质的影响，会对煤的热解产生间接的影响。

从传热的角度来讲，颗粒度对热解是有影响的。当煤粒度增大时，从外部向煤粒中心存在着温度差，从而影响煤粒中心处的温度时间历程，这样对热解产物的析出产生影响，粒度越大，各种热解产物的析出减慢。

若从二次反应的角度考虑，当颗粒粒度增大时，总的热解产率析出量略有增加，同时焦油产率下降，而甲烷和碳的氧化物的生成量会增加，当然变化量不是非常大。

6.3.6　煤种的影响

煤种对热解产物和组分的影响是很大的，不同的煤种其热解产物的组分可能相差极大。如，煤种从褐煤向无烟煤变化时，对褐煤与无烟煤，其热解产物中气态成分占热解产物的大部分（70％～75％），但对于烟煤类总热解产物中气体仅占有较小部分，而焦油则为主要产物，特别是在热解时避免了大范围的二次反应时尤为如此。因此，煤种对初次反应中的焦油形成及二次反应敏感性的变化具有重要的影响。

6.3.7　气氛的影响

气氛的影响主要是通过二次反应从而对热解产物产生影响的。如，采用加氢热解来增加甲烷的产量。不同的气氛对热解产物的影响是不同的。例如，试验表明，由加氢热解主要增加的收率是甲烷，其他烃类也有相当的量。碳的氧化物产率减少是合理的，因为其对水煤气变换反应的逆反应以及其他的水生成反应在热力学上是有利的。从加氢热解得到的乙烯收率低于热解所得到的收率，而得到乙烷的收率则正好相反。

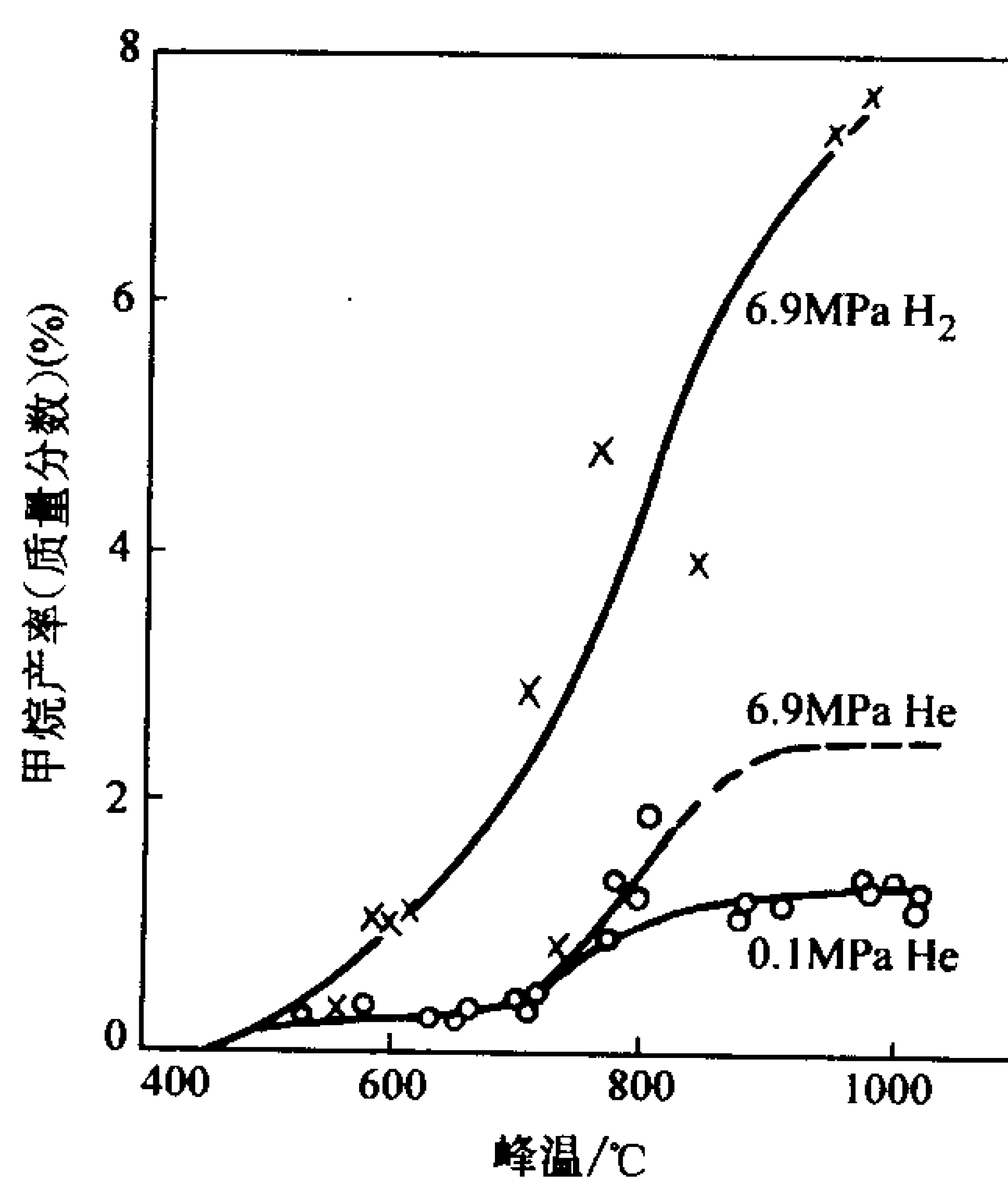


图 6-13　加氢热解和热解的甲烷产率的比较

图 6-13 所示为加氢与在惰性气体中甲烷产率的比较。从图中可以看出，当 600℃以下加氢热解时，甲烷收率的增加是由于煤与外部氢的相互反应所致，而不是由于单独的外部高压所引起的自动加氢作用，加氢热解的甲烷产率远大于未加氢时的产率。

当然在空气中热解时，由于燃烧反应的影响，会对热解的时间温度历程产生较大的影响，此时也会间接影响这种组分的生成，但影响不是很大。

6.4　煤热解反应动力学模型

自从 1970 年贝特诺依克（Badzioch）等提出了最简单的煤热解动力学的单方程模型以来，许多学者相继提出了双方程、多方程、多组分析出、热解机理性、竞争反应以及通用模型等各种经验、半经验以及理论模型，使热解动力学模型有了极大的进步。从目前热解动力学模型发展的趋势来看，发展趋势大致有二，一是向简单的通用模型发展，主要兼顾实用；二是向详细的化学反应机理模型发展，主要考虑从本质上反映热解过程，并从动力学的角度加以描述。本节介绍主要的几种反应动力学模型。

6.4.1　单方程模型

最简单的煤热解反应动力学模型是 1970 年由贝特诺依克等提出的单方程模型，即认为煤的热解是在整个煤粒中均匀发生的，其总的全过程可近似为一级分解反应，因而，热解速度可以表达为

$$\frac{dV}{dt}=k(V_\infty - V) \tag{6-1}$$

式中　V——时间 t 以前所产生挥发物的累积量，以原始煤的质量分数表示；

k——速度常数，当 $t\to\infty$，$V\to V_\infty$。

因而 V_∞为煤的有效挥发物含量。未知参数 k 和 V_∞通常成为动力学研究的焦点。

式(6-1)中的速度常数与温度的关联一般用阿累尼乌斯(Arrhenius)表达式表达

$$k=k_0 e^{-E_a/RT} \tag{6-2}$$

式中　k_0——频率因子；

E_a——表观活化能；

R——气体常数；

T——热力学温度。

根据试验研究结果，对于单方程模型，下列三点结果值得注意：

1）最终挥发分产量 V_∞ 往往超过按工业分析标准得到的挥发分含量 V_{daf}。

2）比较各类试验数据可看到，活化能 E_a 和频率因子 k_0 的差异很大，E_a 值在 16.75～188.4kJ/mol 之间变化，而 k_0 的变化可达几个数量级。发生这一变化的原因，一部分是由于煤种变化所引起的，但主要原因是把试验数据代入一个带有任意性的动力学模型所致。

3）V_∞ 在高温下往往会转变成温度的函数，因而该模型仅适合于在中等温度下的热解，在高温下不适用。

鉴于上述理由，单方程模型只可用于粗略的估算和比较，要进行准确一些的计算，用该模型是不合适的。为此有人试图改进式(6-1)的实用性，认为热解过程可以采用不同时间间隔发生的一系列一级过程表达，即按时间划分几个一级过程，每个均可有不同的活化能和频率因子；另一种方法则是采用 n 级反应式表达，即

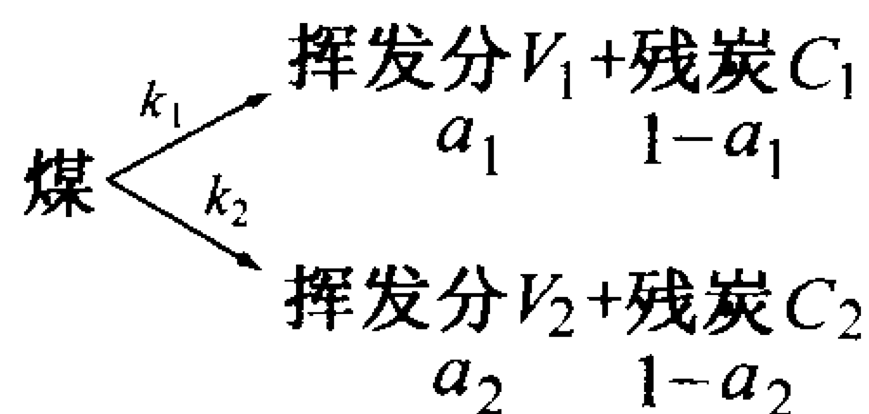
$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k'(V_\infty - V)^n \tag{6-3}$$

式(6-1)与式(6-3)的缺点之一是在终温一段时间之后观测到的表观热解产物的渐近收率，也应是 V_∞ 的表观值仅为终温的函数。然而，这既不能与方程式机理上一致，也经不起数学上的验证。同样，在指定温度下较长时间后所观测到的相对慢的失重速度需要另一组参数，这些参数是明显地不同于适合短时间失重行为的参数。因为煤的热解显然不是一个单一反应，在等速热解时，反应集中在不同温度间隔的许多重叠的分解过程，而在一般加速热解的情况下，反应集中在不同时间和不同温度间隔的许多重叠的分解过程，对于这些方程式，任何一组参数都不能期望在一个较宽的条件范围内能正确地代表全部数据。

为此，一些研究者沿着同一思路修改了单方程模型，提出了双方程模型。

6.4.2 双方程模型

斯廷克勒(Stickler)等在 1975 年提出的双平行反应模型是目前应用比较广泛的热分解模型。他们认为煤粉颗粒的快速热分解是由两个平行的一级反应控制，即



其中，k_1，k_2 服从阿累尼乌斯定律，可用下式计算

$$k_i = k_{0i}\exp[-E_i/(RT)], \quad (i=1,2) \tag{6-4}$$

在该模型中，$E_2 > E_1$，$k_{02} > k_{01}$，这样在较低温度时，第一个反应起主要作用，

在较高温度时,第二个反应起主要作用。总的挥发分析出速率

$$\frac{dV}{dt}=\frac{dV_1}{dt}+\frac{dV_2}{dt}=(a_1k_1+a_2k_2)W \tag{6-5}$$

煤的反应速率

$$\frac{dW}{dt}=-W(k_1+k_2) \tag{6-6}$$

故产生的挥发分质量分数

$$\begin{aligned}\overline{m} &= V/W_0 = \frac{1}{W_0}\int_0^t (a_1k_1+a_2k_2)W\mathrm{d}t \\ &= \frac{1}{W_0}\int_0^t \{(a_1k_1+a_2k_2)\exp[-(k_1+k_2)t]\}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{6-7}$$

式中　V—— 挥发分析出量;

W_0 和 W—— 分别为初始和挥发分析出时的煤重量。

双方程模型在实际数值模拟中应用极广,其主要原因是由于在数值模拟时其计算比较简单,而计算结果又有一定的准确性。但当要专门进行热解产物的精确描述时,本模型误差仍太大。

6.4.3　多方程热解模型

彼德(Pitt)在建立总的挥发分析出模型化方面进一步作了改进,他假定热解遵循一系列平行而相互独立的一组反应模式,也就是,假设煤的热解是由许多独立的代表了煤分子内不同键的断裂的化学反应。因为单一的有机物组分的热分解可以典型地描述为一个不可逆反应,它是残留的未反应物料量的一级反应。起源于煤结构内部特定反应的挥发物释放的速率可用相似于式(6-1)的方式描述,以下标 i 代表一个特定的反应

$$\frac{dV_i}{dt}=k_i(V_{i\infty}-V_i) \tag{6-8}$$

如果 k_i 可表达阿累尼乌斯形式,对式(6-8)以等温条件积分可求得已经释放出的挥发物的量,如下式所示

$$V_{i\infty}-V_i=V_{i\infty}\exp\left(-k_{0i}t\exp\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \tag{6-9}$$

k_{0i}、E_{ai} 和 $V_{i\infty}$ 的值不能事先预测,必须从试验数据估算,问题随假设的反应数目增加而增加。如果假设 k_i 的不同仅在于活化能,即对所有的 i、$k_{0i}=k_0$,而且假设反应的数目大到足以使 E_a 可用连续分布函数 $f(E_a)$ 来表示,用 $f(E_a)\mathrm{d}E_a$ 来表示活化能 E_a 和 $E_a+\mathrm{d}E_a$ 之间潜在的挥发物损失 V 占总挥发分析出的体积分数,则问题可以简化,于是 $V_{i\infty}$ 为总的 V_∞ 的微分部分,可写成下式

$$V_{i\infty}=V_\infty f(E_a)\mathrm{d}E_a \tag{6-10}$$

而

$$\int_0^{\infty} f(E_a)\mathrm{d}E_a = 1 \tag{6-11}$$

尚未释放的挥发物总量是由每个反应提供的总和来求得或用式(6-10)中求得的所有 E_a 值对式(6-9)进行积分求得的，由此

$$V(t) = V_{\infty}\int_0^{\infty}\left\{1 - \exp\left[-k_0 t\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right]\right\}f(E_a)\mathrm{d}E_a \tag{6-12}$$

式中，当 $t \rightarrow \infty$ 时，$V(t) \rightarrow V_{\infty}$。解决这一模型的关键在于 $f(E_a)$ 值的确定。彼德根据其对一种高挥发分烟煤的热解失重数据经近似处理后，得出了如图 6-14 中曲线 1 所示的活化能分布曲线。研究表明，图 6-14 中的尖峰(活化能 50 ~ 55kcal/mol)对应于焦油组分的析出。

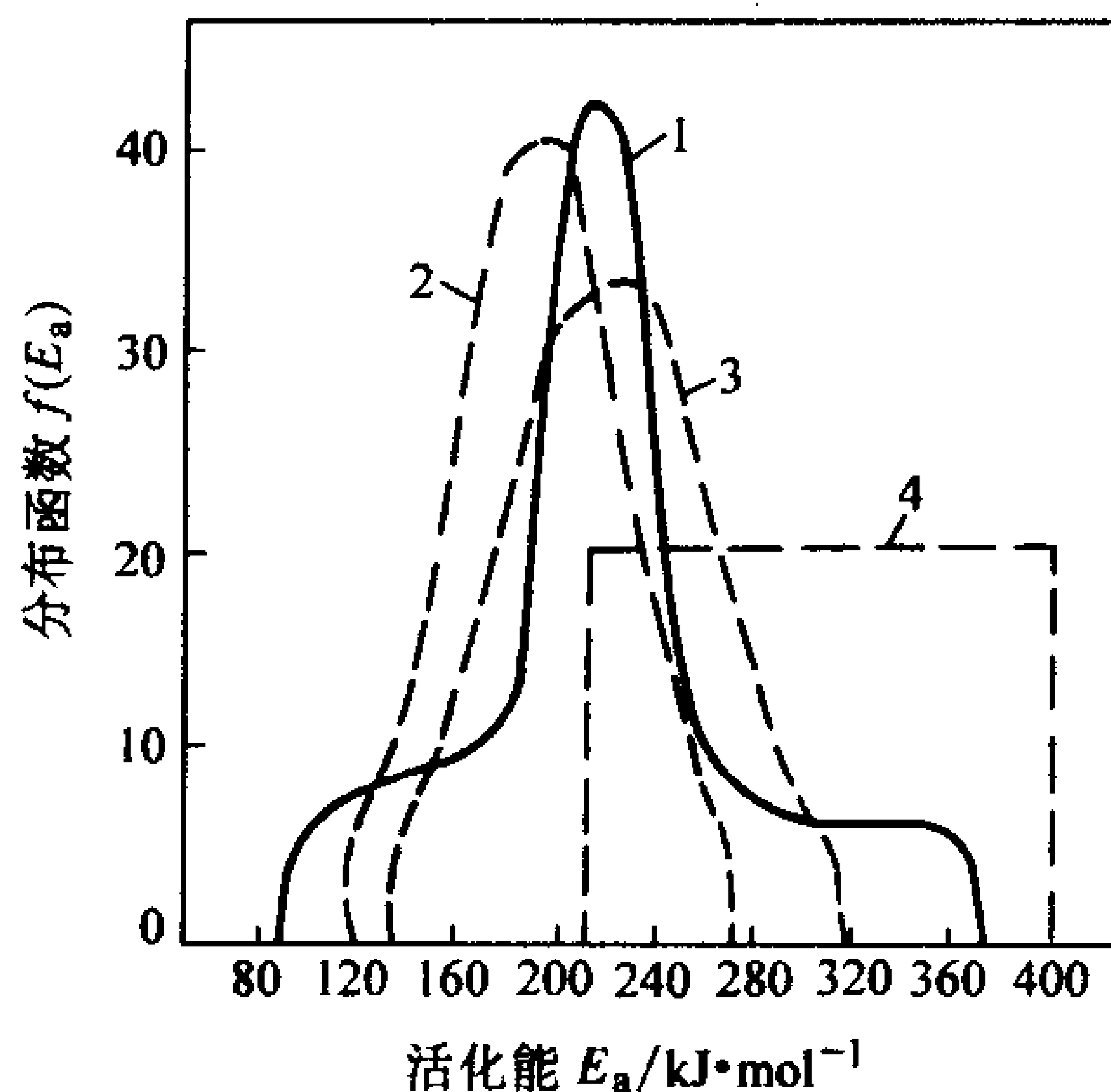


图 6-14 多方程热解模型中的活化能分布

另外，低活化能部分对应着 H_2O 和 CO_2 的产生，而高活化能部分则对应着 C_nH_m 和 CO 及 H_2 的产生，所以，彼德模型在一定程度上反映了实际热解过程的一些方面。

安东尼(Anthony)等人假定活化能是一个连续的高斯分布形式，即

$$f(E_a) = [\sigma(2\pi)^{1/2}]^{-1}\exp\left[\frac{-(E_a - E_{a0})^2}{2\sigma^2}\right] \tag{6-13}$$

该分布函数曲线如图 6-14 中曲线 2 和曲线 3 所示，曲线 2 对应 $k_0 = 1.07 \times 10^{10}$，曲线 3 对应 $k_0 = 1.67 \times 10^{13}$。

结合式(6-13)和式(6-12)可知本模型可以用四个参数(V_{∞}、E_{a0}、σ、k_0)来关联煤的热分解数值。这些参数比前述的单方程模型所需的参数(V_{∞}、E_{a0}、k_0)仅多一个参数，而比双方程模型参数还少，这种用 E_{a0} 和 σ 代替 E_a 以及结合用某些更复杂的方程来消除 V_{∞} 的温度影响，使得对一个给定煤种在不同组实验条件下的数值与一组参数关联。

查明和冯克莱温伦(Charmin & Van Krevelen)从煤热解过程中熔融和塑性化及以半焦释放二次产物出发，采用下式来描述热解产物的析出

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = k_0(V_{\infty} - V)\exp\frac{-E_{a\max} - a(V_{\infty} - V)}{RT} \tag{6-14}$$

可以看到式(6-14)是式(6-12)的一个特殊情况，此时 $f(E_a)$ 为均匀分布。于是式(6-10)的积分为

$$V = V_{\infty} t(E_a) \int_{E_{amin}}^{E_a} dE_a \tag{6-15}$$

其中
$$t(E_a) = (E_{amax} - E_{amin})^{-1} \tag{6-16}$$

和
$$a = \frac{E_{amax} - E_{amin}}{V_{\infty}} \tag{6-17}$$

给出
$$E_a = E_{amax} - a(V_{\infty} - V) \tag{6-18}$$

采用上述均匀分布的曲线如图 6-14 曲线 4，从图中可以看出，假设的均匀分布的形状与彼德的试验结果及安东尼的高斯分布很不相同。此外根据计算，采用均分分布所预测的热解析出速度与高温区的数据偏差较大。

无论是单方程、双方程还是多方程热解模型，均是考虑总体的热解产物的析出过程。从另一种思路出发的、一种有希望的煤热解模型化方法，是将一级反应模型应用于许多单个化合物或几类化合物的释放过程。从试验数据可以推断，对很多产物不能采用一级反应过程来描述。可是当一个组分的释出仅由很少几个步骤控制，或由累积产率或释放速率与温度关系图上简单形状的几个高峰所控制时，则其动力学可用一个、二个或三个平行的反应（取决于观察到的行为）来很好描述。步骤的数目可根据性质的复杂性来选择。这种机理的本质是在较为简单的范畴内，一个给定的化合物可由几个不同的反应物或几个不同反应途径产生，而在一个比较复杂的范畴则可由更多个反应物或途径产生。这就是热解产物的组分模型。

6.4.4　热解产物的组分模型

在讨论前述的多方程热解模型时，已经提到不同的热解产物对应有不同的反应活化能，热解产物的组分模型是采用许多独立的平行一阶反应来描述一种热解产物即一种化合物或为方便而归并在一起的一类化合物的释放过程，假设反应速度常数 k_i 为

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_{ai}/RT) \tag{6-19}$$

在等温条件下反应对产物的释放速率在时间 t 以前提供的产物释放量为

$$\frac{dV_i}{dt} = (V_{i\infty} - V_i) k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \tag{6-20}$$

$$V_i = V_{i\infty}\left[1 - \exp\left(-k_{0i} t \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)\right)\right] \tag{6-21}$$

式中　V_i—— 在时间 t 时从反应 i 释放出的产物量；

$V_{i\infty}$—— 在 $t \to \infty$ 时的 V_i 值；

E_{ai}—— 反应 i 的活化能。

苏堡（Suuberg）等采用上述方法，用一级反应模型来进行模拟。根据试验

研究，煤热解的产物主要由几个组分或几类化合物所构成，所以此时热解就能仅用代表这些关键产物的几个反应来有效地建立模型，最后通过各组分方程的叠加获取总的热解产物的析出特性。对于褐煤，苏堡等提出了一个15个一组反应所构成的方程组，考虑了8种热解产物（CO_2、CO、CH_4、C_2H_4、C_nH_m、焦油、H_2O、H_2），其各步骤的动力学参数见表6-4所示。该模型在描述褐煤热解方面相当成功。但是这组反应方程对于预测其他煤种在不同的实验条件下所得到的气态热解产物误差较大。

值得注意的是，尽管表6-4所列的大部分活化能和频率因子的值与有机化合物分解的相应值大致一致，但由于拟合的频率因子与活化能有密切的关系，如一个特定步骤的活化能数值上只要有10kJ/mol的误差，就有可能导致频率因子有10倍的误差，所以在实际使用中必须十分小心。在应用中，这些动力学参数会随实际的煤种的变化而变化，所以使模型的应用受到了极大的限制。

表6-4 褐煤热解时各热解组分的动力学参数

组分	组分析出率	$\log k_i/(s^{-1})$	$E_{ai}/$ (J/mol)
CO_2	5.70	11.33	151600
CO_2	2.70	13.71	29200
CO_2	1.09	6.74	175800
CO	1.77	12.26	185900
CO	5.35	12.42	249000
CO	2.26	9.77	244500
CH_4	0.34	14.21	216000
CH_4	0.92	14.67	290600
C_2H_4	0.15	20.25	313200
C_2H_4	0.41	12.85	252900
HC①	0.95	16.23	293500
Tar	2.45	11.88	156600
Tar	2.93	17.30	315300
H_2O	16.50	13.90	214800
H_2	0.50	18.20	88.8

① 除CH_4，C_2H_4和焦油外的碳氢气体。

6.4.5 机理性模型

机理性模型是从煤热解的机理性研究出发，考虑煤中的官能团裂解及考虑复杂的中间过程，从而得出挥发分以及焦油产率的模型，比较典型的有乌哥

（Urger）和苏堡（Suuberg）提出的塑性中间体模型和索罗曼（Solomon）提出的官能团热解模型。

6.4.5.1　塑性中间体模型

乌哥和苏堡假定煤是由活性结构和非活性结构组成的，并且热解过程遵循图 6-15 所示的模式反应。

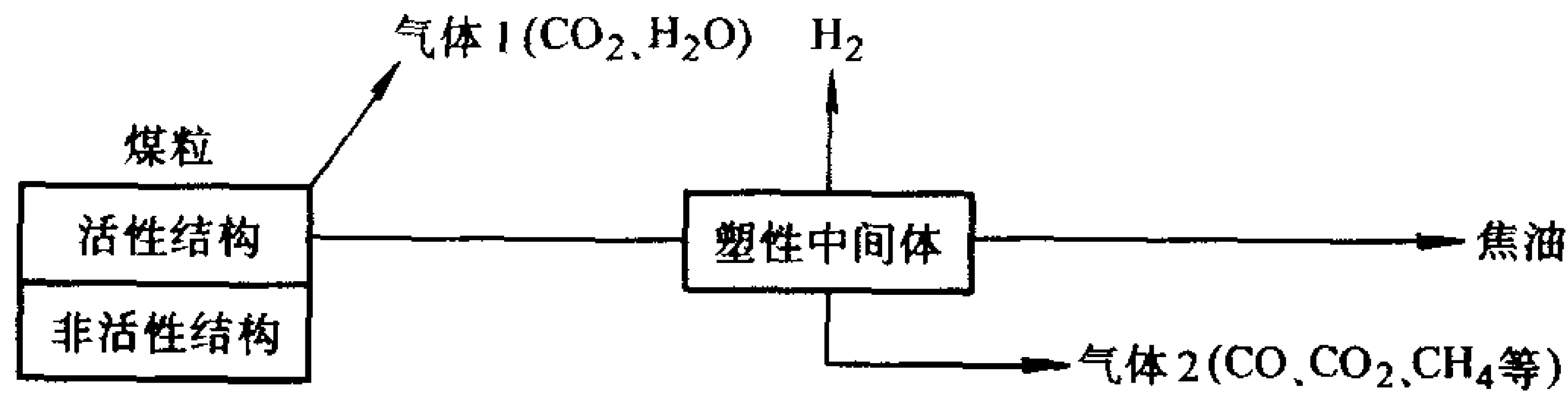


图 6-15　塑性中间体模型示意图

其中，煤的非活性结构部分在热解期间不参与反应。而活性结构部分以下述方式反应：H_2O 和 CO_2 首先按一级反应（速率常数 K_{i1}）析出，同时煤粒转变成一种称之为塑性体（metaplast）的中间物，这一过程也按一级反应进行（速率常数 K_m）；塑性体一旦形成，即继续进行进一步的反应：第一个反应是大分子的聚合，伴有 H_2 的释放，并通过一系列平行反应形成各种气体产物，如 CO_2、CO、CH_4、C_2H_4、C_2H_6、C_3H_8 等；最终的步骤是焦油的形成。

该模型的特点在于从化学的角度对煤的热解给予了较为明确的阐述，而由于塑性中间体的引入，使模型包含了一定的传质因素。但这方面尚待进一步的研究。本模型的缺点是可调参数太多，实用上有相当的困难，但该模型仍是大有前途的。

6.4.5.2　官能团热解模型

考虑到热解产物与原煤中相应官能团的内在联系，索罗曼等提出了一个纯化学过程描述的官能团热解模型，其本意是希望建立一个通用的热解动力学模型。索罗曼提出这一模型的背景是建立在其对煤分子结构及热解动力学试验所进行的长期卓有成效的工作的基础上，他们通过对大量煤种的红外光谱分析，得出了所有煤种在整个红外光谱范围内具有相似的红外吸收特性，进而认为所有煤种的官能团组成不随煤种而变。这就构成了索罗曼模型的主要假定：

1）尽管煤的总体挥发分析出速率随煤种变化，但煤中各个官能团（即醚族、羟基、焦油等）的反应速率系数与煤种无关。

2）焦油的化学成分实际上就是原煤的有机成分，因此由定量测量煤的成分及有关每一官能团的一套参数（它对所有的煤均是有效的）就可以进行预报。

索罗曼模型描述的煤的热解过程如图 6-16 所示。在索罗曼模型中，假定热解产物为焦油和气体二类，各官能团也分成二类，份额为 $1-X_0$ 的非形成焦油部分和份额为 X_0 的形成焦油部分，可参见图6-16a水平方向的二个区域。而示

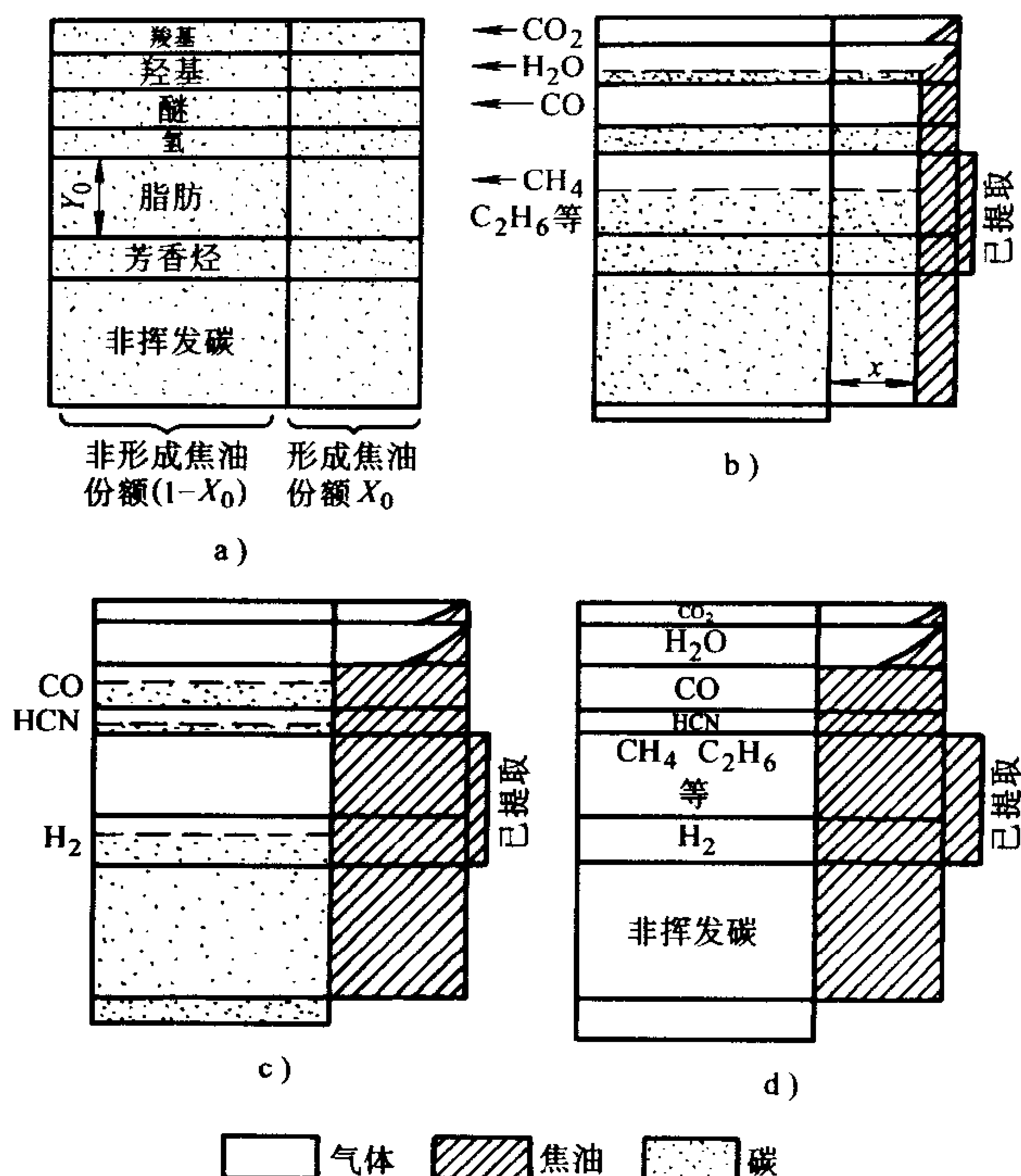


图 6-16 官能团热解模型的热解发展过程

a) 煤中官能团的组成 b) 热解的初始状态

c) 热解的后期 d) 热解结束

于图中的左半列的形成气态挥发分对应的各官能团和非挥发性碳的各组分的初始份额记为 $Y_{i,0}$。若把形成焦油部分的官能团也考虑在内，显然所有组分的 $Y_{i,0}$ 之和等于1，每一组分转变成相应气体析出的过程均假定可按一级反应描述，即

$$Y_i = Y_{i,0}\exp(-k_i t) \tag{6-22}$$

在 X 方向上，分为潜在的焦油份额 X_0 和非焦油份额 $(1-X_0)$ 二种，焦油的析出也由一级反应来描述

$$X = X_0\exp(-k_x t) \tag{6-23}$$

上二式中 k_i 和 k_x——分别为非形成焦油部分官能团的动力学反应速度常数，可统一用下式计算

$$k_j = A_j\exp(-E_{aj}/RT) \quad (j=i,x) \tag{6-24}$$

式中 A_j、E_{aj}——由官能团组分与时间关系的实验数据确定。

这样，由煤中释放出来的某一化学组分（如 CO、OH 或 CH_4）就通过两个独立的一级反应过程形成——一个正好是这种组分对应的官能团本身的释放过程，另一个是当焦油释放时，焦油也释放这种组分的一部分。

求解索罗曼模型尚需下述数据：①动力学参数（20 余个反应）；②煤中官能团成分；③煤粒在热解过程中的温度变化历程；④试验装置的运行条件。

索罗曼曾对一种次烟煤提出了一组 22 个反应方程的动力学参数。但作为通用的模型，还是有一定的距离的，其反映实验数据的准确程度并不优于独立反应模型。从理论上看，区分 DT 和 DG 两类反应有一定益处，但预先将煤区分为同样组分的焦油形成物质和非焦油形成物质，显然是带有经验性的。

6.4.6 考虑二次反应的竞争反应模型

试验研究表明，二次反应会影响热解产物的产率，尽管对于二次反应的机理尚存在争议，但二次反应的程度是受停留时间及与热表面接触的反应组分含量的影响的。为了考虑二次反应对热解产率的影响。安东尼等考虑提出了活性和非活性热解产物的概念。活性产物会产生二次反应，非活性产物在逸出过程中不会发生反应。根据该思想，安东尼等提出了一个描述活性组分的扩散逸出和二次反应之间具有竞争的选择性表达式。

模型考虑了惰性气氛中，煤颗粒中的活性热解产物的物料平衡，并认为煤颗粒具有均匀组成和均匀温度的固定内孔空隙结构。由煤热分解释放的活性组分进入这个指定的体积，经传质进入周围气氛，或因沉积而留下，从而得到下式

$$V_{\infty} = V_{nr,\infty} + V'_{r,\infty}(1 + k_1/k_c)^{-1} \tag{6-25}$$

式中 V_{∞}——热解产物的最大产生量；

$V_{nr,\infty}$——非活性产物的产生量；

$V'_{r,\infty}$——热解活性产物一次反应的最大产生量；

k_1——二次反应的总速度常数，单位为 1/s；

k_c——总传质系数，单位为 1/s。

采用式(6-25)可以解释许多参数诸如压力等对热解产物的影响，但对于复杂的传质和二次反应的基本描述是经过高度简化的，机理的细节被隐藏在易得的比值 k_1/k_c 之中。热解产物从颗粒的逸出过程实际上不是简单的扩散而是一个复杂的过程，它包含了在快速热解过程中与时间有关的孔结构的变化和气液流动过程。本模型中一次产物中的活性和非活性组分的产量也是比较难确定的。当然在考虑较大颗粒和环境压力变化时，本模型有较大的优点。

6.4.7 热解通用模型

鉴于煤种复杂多样，以及热分解过程与热分解环境条件密切相关，上述热分解模型均有可调参数，它们分别适用于不同的试验条件。所谓**通用热分解模型**，

是力图从煤的固有特性出发，使一些参数与煤种无关，建立简单通用的模型。如傅维标等提出的傅-张模型和索罗曼提出的通用化学模型。

6.4.7.1 傅-张通用热解模型

该通用热解模型的主要思想可简述如下：

1）煤热解化学反应动力学参数 E_a 和 k_0 与煤种无关，只与煤颗粒的终温有关。因而可以用一条通用曲线来描述动力学参数与温度的关系。

2）煤的最终热解产物产量 V_∞ 与煤种、热解的外界条件及煤粒尺寸有关。

3）煤的热解产物析出过程的总体速率仍符合阿累尼乌斯形式。

煤热解化学反应动力学方程为

$$\frac{dV}{dt}=(V_\infty - V)k_0\exp[-E_a/(RT)] \tag{6-26}$$

式中 $k_0=k_0(T_\infty)$；

$E_a=E_a(T_\infty)$；

$T=T(t)$。

可以看出，k_0、E_a 与煤种无关，仅与终温 T_∞ 有关。而挥发分析出总体速率 dV/dt 则与煤种有关。因为式中需要挥发分的最终析出量 V_∞，而 V_∞ 与煤种有关。V_∞ 应根据不同的煤种由试验确定。

煤粒的能量方程为

$$\rho c_p\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \tag{6-27}$$

煤粒的质量方程为

$$\frac{dV}{dt}=-\frac{d(\rho/\rho_0)}{dt} \tag{6-28}$$

式中 ρ_0——煤粒的初始密度。

将式(6-24)、式(6-25)和式(6-26)联立求解，便可解出热解产物的瞬时产量 V 与时间 t 的关系。

上述公式中 E_a、k_0 与 T_∞ 的关系可参见表 6-5。

表 6-5 通用热解动力学参数 E_a、k_0 值

T_∞/K	k_0/(1/s)	E_a/(J/mol)	T_∞/K	k_0/(1/s)	E_a/(J/mol)
1000	1.90E+04	61000	1200	6.10E+04	79400
1050	2.35E+04	64000	1250	9.20E+04	86400
1100	3.08+04	68000	1300	1.55E+05	95000
1150	4.21E+04	73000	1350	2.85E+05	105000

（续）

T_∞/K	k_0/(1/s)	E_a/(J/mol)	T_∞/K	k_0/(1/s)	E_a/(J/mol)
1400	6.00E+05	117000	1800	1.30E+10	263000
1450	1.45E+06	130000	1850	2.31E+10	279700
1500	5.78E+06	144500	1900	3.80E+10	292400
1550	1.20E+07	160000	1950	5.40E+10	301200
1600	5.70E+07	175000	2000	7.10E+10	305900
1650	3.70E+08	194000	2050	8.55E+10	308700
1700	1.85E+09	215000	2100	1.00E+11	310000
1750	5.70E+09	237000			

在实际的燃烧过程中，如煤粉炉、层燃炉中，炉内气体温度 T_∞在空间是变化的，此时可对炉膛进行分区，温度采用分区修改的方法，可使模型具有更大的通用性。

6.4.7.2　索罗曼的通用化学模型

索罗曼等人也提出了一个通用化学模型，综合考虑了气体、焦油、焦炭以及吸附的分子的释放过程。该模型综合了其最近提出的两个子模型，即官能团（FG）模型和热解产物析出－蒸发－交联（DVC）模型。FG 模型考虑了官能团热分解形成的轻气体产物的一系列平行独立释放过程，官能团则是从形成焦油的煤分子中释放出来的。每一种官能团热分解以及焦油形成的动力学速率是可在进行了广泛的数据比较后确定，并认为它们与煤种无关。但在模型中用了一个可调参数来拟合焦油释放总量。该参数强烈地依赖于试样的温度及温度变化过程、外界压力以及煤粉浓度，因而它随试验条件的不同而变化。

具有上述参数的焦油产量的变化，可以用 DVC 模型来预测。在 DVC 模型中，认为焦油的形成过程是聚合与表面蒸发的综合过程。在这个过程中，热分解通过键的断裂使煤分子碎片的质量连续减少，直至这些碎片减少到足以从表面蒸发和扩散掉为止。同时还可能发生交联过程。模型采用了蒙特卡洛（Monte－Carlo）方法来模拟综合的分解、蒸发及交联过程。

将这两个模型结合在一起，就组成了一个通用的化学模型，它可以消除两个模型各自的偏差。DVC 模型用来确定焦油产量及焦油和焦炭中的分子分布；FG 模型则用来描述气体的析出以及焦油和焦炭的官能团组成。而交联过程则假设与气体的析出有关。根据此模型的预测值与试验的比较，两者基本吻合。

Solomon 通用化学模型从煤的基本化学结构和官能团的组成出发预测分解过程，为人们进一步理解和描述煤的热分解机理提供了良好的数学模型。这无疑是大有前途的。然而，由于模型的复杂性以及获得模型所需基本参数方面的困难，尽管作了十几项假设，但该模型的应用还是受到限制。

6.4.8 考虑非动力学控制因素的热解模型

前面讨论的一些热解模型除竞争反应模型外基本上为纯动力学模型，未计及热质传递因素，而以往进行的有关热解特性研究基本上都是对煤粉粒子的，由于粒度很小（<100μm），热质传递阻力相对较小，因此动力学因素比较突出，不少文献报道了采用前述这些模型，在用于描述实际粉煤的热解过程方面取得了与实际比较吻合的结果。而对大颗粒，如在流化床燃烧中所用的数毫米级粒径的煤粒，在受到外部环境高速加热时，颗粒内部将存在显著的温度梯度。在高加热速度下其热解结果已不遵循所谓的一级反应模型，此时决定热解产率的因素除温度外，还显著地依赖于煤粒的尺寸大小。

浙江大学提出了一个综合考虑传热、扩散传质、热解动力学及二次裂解反应的热解模型，在建立综合热解模型时首先考虑传热因素，即整个粒子内部按不等温热解模式处理。从考虑的热解产物组分看，分为焦油和气态挥发分两种，热解动力学遵循图 6-17 所示的反应机理。

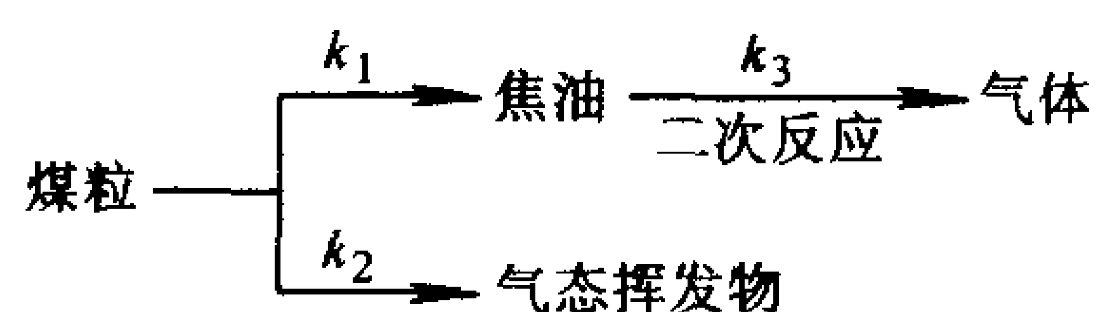


图 6-17 热解反应机理示意

热解的一次产物的形成动力学采用二级反应单方程模型

$$\frac{\mathrm{d}V_i}{\mathrm{d}t}=k_{0i}\exp(-E_{ai}/kT)(V_{i\infty}-V_i)^2 \tag{6-29}$$

式中 $i=1$——对应焦油组分；

$i=2$——对应的气态热解产物。

对于较大的颗粒，由于焦油产物在逸离颗粒的过程中，在粒子内部会有较长时间的滞留，则此时焦油会按图 6-17 所示的焦油二次反应生成气态产物。焦油二次裂解反应的动力学方程如下

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Tar}]}{\mathrm{d}t}=-k_{03}\exp(-E_{a3}/kT)[\mathrm{Tar}] \tag{6-30}$$

式中 [Tar]——焦油的含量；

$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Tar}]}{\mathrm{d}t}$——一次反应形成的焦油由于二次裂解反应消耗的速率。

对于大颗粒煤，宏观上热解产物的析出过程是煤粒内部热解和内部传质因素综合影响的结果，浙江大学采用了“含尘气体”理论，记 N_j 为通过颗粒内单位面积在单位时间内组分 j 的摩尔通量，根据热解产物析出的颗粒内部浓度梯度和压力共存的情形，计及多孔扩散机理和粘滞流机理引起的通量，采用下式表示

$$N_j=N_j^{(0)}+N_j^{(V)} \tag{6-31}$$

式中 $N_j^{(0)}$——多孔扩散通量；

$N_j^{(V)}$——粘滞流通量。

再考虑双组分热解系统中焦油和气态热解产物的质量守恒，再加上能量守恒方程式，这样就构成了上述的综合考虑传热、扩散传质、热解动力学及二次裂解反应的热解产物析出模型的基本方程，加上一些辅助方程及初值条件，从而可以进行数值求解，求出热解过程中粒子内部的压力分布，热解产物组分的浓度分布、温度分布以及热解产物组分的通量，并可以计算出热解产物的析出总量和析出速率。模型计算结果与实验结果相符。

6.5　热解产物的燃烧

煤热解产物的燃烧是一个相对薄弱的研究领域，主要原因可能有二：首先是热解产物燃烧本身的复杂性，它所涉及的反应机理本身非常复杂，涉及到许多碳氢化合物的反应；其次是由于热解产物的燃烧在煤的燃烧过程中相对于残炭来讲要容易得多，而且可以用一般的气体燃烧的理论来近似描述，所以总体研究相对薄弱。

但从 20 世纪 60 年代开始，由于强调了对煤的转变过程的详细理论模型的描述，因而对煤热解产物的燃烧问题进行了逐步深入的研究，引起了越来越多的研究者的兴趣。一些研究者提出了煤的反应顺序，这就涉及到了热解产物燃烧的某些方面，但到目前为止，尚未能对热解产物的燃烧作完整的准确的描述。本节主要介绍这方面的初步研究结果。

6.5.1　概述

6.4 节中已介绍了热解产物主要包括焦油、碳氢化合物气体、CO_2、CO、H_2、H_2O 以及 HCN 等。其中，焦油就包含了几百种碳氢化合物成分，并且大部分是芳香族，这样复杂的热解产物的燃烧过程主要是热解产物从煤中析出，并在煤附近与氧进行反应使系统的温度上升的过程，同时可能伴随有碳黑的形成。热解产物的析出过程前面已予以介绍，碳黑的形成将在第 10 章中介绍，而热解产物与氧反应产生热量从而再影响热解过程，这个过程主要涉及的传热传质及热解产物的析出已在上节介绍。这样，本节考虑的主要问题为：

1）正在热解的煤粒与空气的宏观混合。

2）热解产物与空气的宏观混合。

3）热解产物氧化为燃烧产物。

实际的热解产物的燃烧过程中，这三个过程都是相互联系或者相互交叉的，在具体的计算中可以忽略其中一个方面，而主要考虑另两个方面。

如气体温度足够高时，可以假设热解产物与氧化学反应速度很快，则热解

产物与氧气处于局部的热力学平衡状态。因此，当热解产物离开煤时，它们与当地的气体立即达到平衡，此时决定反应的是混合状况。反之，当混合强烈时，可以认为过程决定于化学反应。当然作为一个精确的数学模型，则应同时考虑传质和热力学的因素。下面分别单独予以介绍。

6.5.2 局部平衡法

西哥（Seeker）等采用全息摄影方法观察了热解产物从煤粒中的释放过程，观察到了热解产物的射流并形成热解产物——云。此时，若气体温度和停留时间合适，则每一个小云均能与氧气结合形成扩散火焰。**局部平衡法**就从此实验现象出发，当气体温度足够高时，假设热解产物与氧化性气体处于局部热力学平衡状态，此时热解产物的燃烧完全决定于热解产物射流与周围环境的扩散过程。

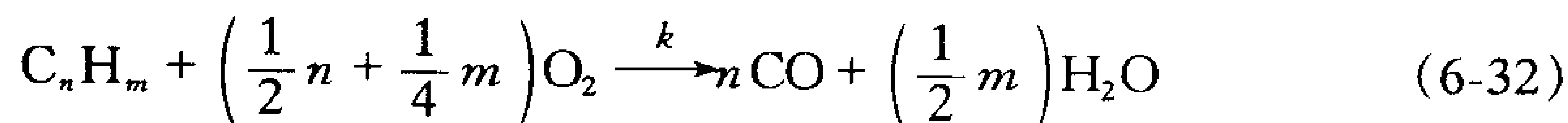
可以采用类似于第 4 章中湍流扩散火焰的 $k-\varepsilon-g$ 模型的方法对此进行计算，可以认为无须考虑动力学参数，而仅考虑热解产物的湍流混合过程。

这样，可以在不完全清楚所释放的化学组分的情况下，也能估算出燃烧的放热和最终生成物的组分，所需的仅是热解产物的元素组成。

6.5.3 总体反应方法

对于热解产物的组分前面已经予以介绍。作为燃烧来讲，热解产物组成中煤焦油的比例是相当大的，作为燃烧过程应考虑这一部分气体组成。而煤焦油的组分十分复杂。为了定量表示这些反应过程，一些研究者提出了通过**总体反应**描述碳氢化合物的燃烧情况，这种总体反应使各种碳氢化合物变成一氧化碳和其他一些产物，并且同其他的反应一样，允许它们进一步地进行反应。目前采用较多的总体反应方案有以下几类。

第一类是由哈蒙德（Hammond）等提出的方案，假定碳氢化合物燃烧机理可归纳为一个总体反应，该总体反应是快速反应



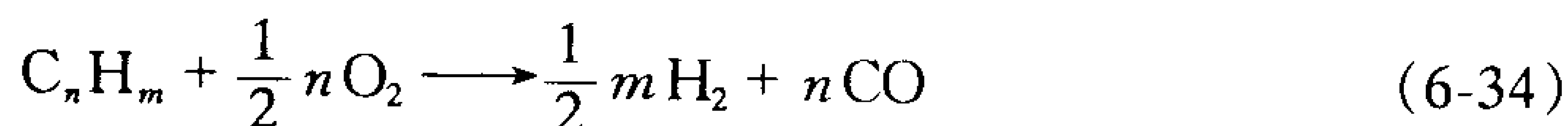
$$C_nH_m+\left(\frac{1}{2}n+\frac{1}{4}m\right)O_2\xrightarrow{k}nCO+\left(\frac{1}{2}m\right)H_2O \tag{6-32}$$

式中

$$k=k_0\exp\ (E_a/RT) \tag{6-33}$$

氢气氧化的反应是快速反应，而 CO 的氧化快慢是限制整个反应速率的步骤。

第二类总体反应模型是由埃台曼（Edelman）等提出的，该模型认为总体反应的产物是 CO 和 H_2，而不是上述的 CO 和 H_2O，总体反应中对于重分子碳氢化合物的燃烧，其反应动力学速率可归纳为如下的总体反应



$$C_nH_m+\frac{1}{2}nO_2\longrightarrow\frac{1}{2}mH_2+nCO \tag{6-34}$$

对于长链和环状碳氢化合物可采用如下的反应速率

$$\mathrm{d}c_{\mathrm{H}}/\mathrm{d}t = -k_0 T p^{0.3}(c_{\mathrm{H}})^{0.5}(c_{\mathrm{O}})\exp[-E_a/(RT)] \tag{6-35}$$

式中　T——温度，单位为 K；

p——压力，单位为 Pa；

c_{H} 和 c_{O}——分别是碳氢化合物和氧的浓度，单位为 $\mathrm{kmol/m^3}$；

t——时间，单位为 s；

E_a——活化能，单位为 kJ/kmol。

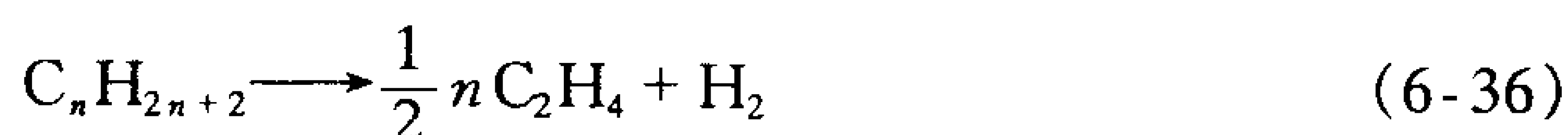
表 6-6 给出了这些常数。

表 6-6　碳氢化合物总体反应的参数[方程(6-35)]

碳氢化合物	k_0	E_a/R
长　链	59.8	12.20×10^3
环　状	2.07×10^4	9.65×10^3

一旦总体方案被选定，则方程(6-34)中挥发分的假想分子所用的碳与氢之比必须确定。一种可能的方法是依靠碳的元素分析数据，除碳以外，煤中的所有其他成分都可以组合在一起，并作一简单的物质平衡以确定与氢之比，然后该组的碳与氢之比可用来粗略估算总体反应的化学计量数 m 和 n，当焦油是热解产物的主要组分时，这一估算将给出合理的结果。

第三类总体反应是由汉托曼(Hantman)等提出的，该模型提供了 H_2、CO、C_2H_4 及烷烃(主要是丙烷数据)的总体反应速率



$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow \frac{1}{2}nC_2H_4 + H_2 \tag{6-36}$$



$$C_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \tag{6-37}$$



$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \tag{6-38}$$



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \tag{6-39}$$

对式(6-36)～式(6-39)的反应速率可用以下公式表示

$$\frac{\mathrm{d}[C_nH_{2n+2}]}{\mathrm{d}t} = -10^{17.32}\exp(-49\,600/RT)[C_nH_{2n+2}]^{0.50}[O_2]^{1.07}[C_2H_4]^{0.40} \tag{6-40}$$

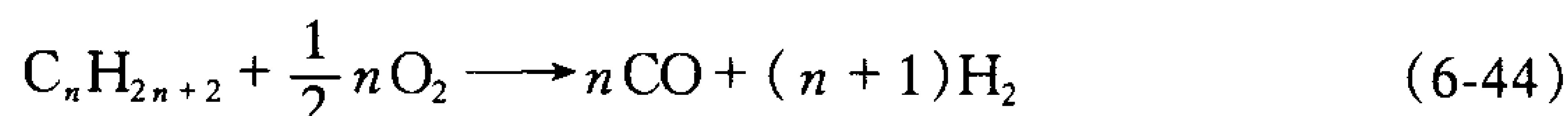
$$\frac{\mathrm{d}[C_2H_4]}{\mathrm{d}t} = -10^{14.70}\exp(-50\,000/RT)[C_2H_4]^{0.90}[O_2]^{1.18}[C_nH_{2n+2}]^{-0.37} \tag{6-41}$$

$$\frac{\mathrm{d}[CO]}{\mathrm{d}t} = 7.93\{-10^{14.6}\exp(-40\,000/RT)[CO]^{1.6}[O_2]^{0.25}[H_2O]^{0.50}\}\exp(-2.48\phi) \tag{6-42}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -10^{13.52}\exp(-41\ 000/RT)[H_2]^{0.85}[O_2]^{1.42}[C_2H_2]^{-0.56} \tag{6-43}$$

式中 ϕ——化学计量数。

对于烷烃，在化学计量数为(0.12～2)，压力为(0.1～0.9MPa)、温度为(960～1540K)的范围内，上述反应次序已证明是十分可靠的，如果合并方程(6-36)和方程(6-37)，则 C_2H_{2n+2}的总体反应式为



$$C_nH_{2n+2} + \frac{1}{2}nO_2 \longrightarrow nCO + (n+1)H_2 \tag{6-44}$$

这里不需知道特定的中间碳氢化合物（即 C_2H_4），即可知道总体反应的速率。

6.5.4 完全反应方法

为了精确描述热解产物的完整燃烧情况，应该把热解产物的每一个组分的反应机理结合在一起，以形成整体的反应机理。但由于目前对热解产物的组成成分了解不够，得到的反应动力学速率数据还不是很可靠，进行全面的计算还不可能。前面已经介绍，焦油中含有几百种碳氢化合物成分，而最简单的一个甲烷氧化反应，有的研究者就提出了 322 个反应，所以到目前为止，要想真正描述完全反应是不可能的。但作为第一步，可以以甲烷氧化反应机理为基础，考虑相对较全面的热解产物的氧化反应还是有可能的，因为甲烷是所有研究中的一种共同的产物成分。利用甲烷氧化反应作为基础，可以把对燃烧的描述推广到包括其他碳氢化合物和热分解产物在内的燃烧问题中去。在纯甲烷氧化系统中的大部分反应，在其他挥发分的反应中也可以找到。在甲烷系统的反应顺序中包含了一氧化碳和氢的氧化反应，形成的水蒸气也必然包括在整个的反应机理中。

对于热解产物中诸如 C_2H_6、C_2H_4、C_2H_2、C_3H_8 以及煤焦油等，除前面三种外，对后面的反应机理的研究尚不够深入，对于甲烷（CH_4）、乙烷（C_2H_6）、乙烯（C_2H_4）和乙炔（C_2H_2）的反应速率可统一用下式来表示

$$k = 10^A T^N \exp\ (-E_a/RT) \tag{6-45}$$

甲烷的氧化反应机理可参见表 6-7，乙烷、乙烯的反应机理可参见表 6-8，乙炔的氧化反应机理可参见 6-9。

由于缺乏焦油及重碳氢化合物的氧化机理，完全反应模型目前仍难以建立，但可以把完全反应机理与前述的总体反应结合起来，以便对燃烧过程提供一种较好的近似描述。这可以首先选择上面提到的甲烷氧化反应机理来进行。利用甲烷氧化反应作基础，加上乙烷、乙烯、乙炔的反应机理，做出一个计算费用

与所要求精度都有所保证的折衷方案。一个总体反应应包括考虑重碳氢化合物煤焦油的氧化反应。然而煤焦油的详细组分和反应机理还不甚清楚。随着研究的深入，及对其他组分反应机理的进一步了解，可逐步进行深化。在对煤的热解产物氧化反应进行计算时，如果仅需知道反应时间等，可以利用CO的氧化是热解产物氧化的控制步骤来进行估算；在计算煤燃烧过程时，热解产物的燃烧时间很短，实际上常常可以忽略。

表 6-7　甲烷氧化反应机理

反　应	A	N	E_a/R
1. $CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O$	10.48	0	2520
2. $CH_4 + H \longrightarrow CH_3 + H_2$	11.30	0	5990
3. $CH_4 + O \longrightarrow CH_3 + OH$	10.30	0	3470
4. $CH_4 + M \longrightarrow CH_3 + H + M$	14.30	0	44500
5. $CH_3 + O \longrightarrow CH_2O + H$	10.85	0	500
6. $CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2O + OH$	10.48	0	8810
7. $CH_3 + O_2 \longrightarrow CHO + H_2$	7.30	0	0
8. $CH_3 + OH \longrightarrow CH_2 + H_2O$	7.80	0.7	1010
9. $CH_3 + OH \longrightarrow CH_2O + H_2$	9.60	0	0
10. $CH_3 + O \longrightarrow CHO + H_2$	11.00	0	0
11. $CH_3 + H \longrightarrow CH_2 + H_2$	11.2	-0.3	6260
12. $CH_2O + M \longrightarrow CO + H_2 + M$	13.30	0	17620
13. $CH_2O + M \longrightarrow CHO + H + M$	9.60	0	18500
14. $CH_2O + OH \longrightarrow CHO + H_2O$	10.40	0	500
15. $CH_2O + O \longrightarrow CHO + OH$	10.48	0	0
16. $CH_2O + H \longrightarrow CHO + H_2$	10.23	0	1510
17. $CHO + M \longrightarrow CO + H + M$	9.30	0.5	14500
18. $CHO + O_2 \longrightarrow CO + HO_2$	10.48	0	0
19. $CHO + O_2 \longrightarrow CO_2 + OH$	8.87	0.5	0
20. $CHO + O \longrightarrow CO + OH$	8.73	0.5	0
21. $CHO + O \longrightarrow CO_2 + H$	8.73	0.5	0
22. $CHO + OH \longrightarrow CO + H_2O$	11.00	0	0
23. $CHO + H \longrightarrow CO + H_2$	11.30	0	0
24. $CO + OH \longrightarrow CO_2 + H$	8.74	0	540
25. $CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$	12.56	-1.0	1260

（续）

反　　应	A	N	E_a/R
26. $CO+O_2 \longrightarrow CO_2+O$	10.20	0	8460
27. $H+O_2 \longrightarrow OH+O$	11.34	0	-500
28. $H+O_2+M \longrightarrow HO_2+M$	13.15	0	0
29. $H+OH+H_2O \longrightarrow H_2O+H_2O$	17.15	-2.0	0
30. $H+OH+M \longrightarrow H_2O+M$	13.85	-1.0	0
31. $H+O+M \longrightarrow OH+M$	12.60	-1.0	0
32. $H+H+M \longrightarrow H_2+M$	13.30	-1.0	0
33. $H+HO_2 \longrightarrow OH+OH$	11.30	0	1010
34. $H_2+O_2 \longrightarrow H+HO_2$	10.10	0.2	29440
35. $H_2+O_2 \longrightarrow OH+OH$	10.23	0	24230
36. $H_2+O \longrightarrow H+OH$	10.23	0	4760
37. $H_2+OH \longrightarrow H_2O+H$	10.34	0	2620
38. $HO_2+O \longrightarrow O_2+OH$	10.40	0	0
39. $HO_2+OH \longrightarrow O_2+H_2O$	10.40	0	0
40. $OH+OH \longrightarrow H_2O+O$	9.78	0	340
41. $O+O+M \longrightarrow O_2+M$	12.60	-1.0	0

但在对污染物排放进行计算时，则须进行详细的反应动力学计算，如 N_2O、NO、NO_2 等与热解产物的析出及反应过程关系极大，必须考虑上述的动力学参数，这将在第 9 章中介绍。

应该指出的是，在实际燃烧过程中，气体湍流对热解产物的混合及反应速率均有影响，这样使实际燃烧器中的热解产物的氧化动力学计算更为复杂，这尚有待进一步深入的研究。

表 6-8　乙烷乙烯氧化反应机理

反　　应	A	N	E_a/R
1. $CH_3+CH_3+M \longrightarrow C_2H_6+M$	7.00	0	0
2. $CH_3+C_2H_6 \longrightarrow CH_4+C_2H_5$	8.30	0	5290
3. $C_2H_5+M \longrightarrow C_2H_4+H+M$	10.58	0	19120
4. $C_2H_6+O \longrightarrow C_2H_5+OH$	10.95	0	3730
5. $C_2H_6+H \longrightarrow C_2H_5+H_2$	11.30	0	5410
6. $C_2H_6+OH \longrightarrow C_2H_5+H_2O$	11.19	0	2890
7. $C_2H_4+O \longrightarrow CH_3+CHO$	9.70	0	810
8. $C_2H_4+OH \longrightarrow CH_2+CH_2O$	10.00	0	480

表 6-9　乙炔氧化反应机理

反　　应	A	N	E_a/R
1. $C_2H_2 + C_2H_2 \longrightarrow C_4H_2 + 2H$	13.60	0	20630
2. $C_2H_2 + C_2H_2 \longrightarrow C_4H_3 + H$	13.98	0	22300
3. $C_2H_2 + C_4H_2 \longrightarrow C_6H_2 + 2H$	14.04	0	17110
4. $C_2H_2 + C_6H_2 \longrightarrow C_8H_2 + 2H$	14.18	0	15350
5. $C_8H_2 + M \longrightarrow C_8 + 2H + M$	14.30	0	22650
6. $C_2H_2 + H \longrightarrow C_2H + H_2$	14.30	0	9760
7. $C_2H_2 + OH \longrightarrow C_2H + H_2O$	12.78	0	3520
8. $C_2H_2 + M \longrightarrow C_2H + H + M$	14.78	0	40260
9. $C_2H_2 + O_2 \longrightarrow 2CO + 2H$	14.00	0	19120
10. $C_2H_2 + O \longrightarrow CO + CH_2$	12.70	0	1260
11. $C_2H_2 + O \longrightarrow C_2H + OH$	15.51	-0.6	8560
12. $C_2H + OH \longrightarrow CO + CH_2$	12.78	0	0
13. $C_2H + O_2 \longrightarrow CO + CHO$	13.00	0	3520
14. $C_2H + O \longrightarrow CH + CO$	13.70	0	0
15. $CH_2 + OH \longrightarrow CHO + H_2$	13.85	0	0
16. $CH_2 + O \longrightarrow CHO + H$	13.48	0	0
17. $CHO + M \longrightarrow CO + H + M$	13.85	0	7550

6.6　思考题与习题

6-1　按照煤岩学的理论，煤中的有机显微组分可分为三大组：镜质组、壳质组和惰质组，且煤的性质将由其显微组分的性质决定。试说明不同的有机显微组分对煤性质的影响情况，如煤的燃烧效率、煤的热解特性等。

6-2　“一般的烟煤主要是由像脂肪烃或环烷烃的衍生物那样的饱和结构所组成的”，这种观点对不对？试说明理由。

6-3　试论述煤的热解机理并写出煤的热解过程，即热解—温度历程，尽可能与煤的结构结合起来。

6-4　请判断下列命题是否正确，并论述理由：

1）同样条件下，煤在高原上热解时其热解产物的析出量要多于在平原上热解；

2）同样条件下，煤在加氢干馏过程中的热解产率要低于煤燃烧时的热解产率；

3）同样条件下，煤在 900℃ 时热解产物的析出量要高于 600℃ 时的析出量，且随着温度的提高，热解产物的析出量将进一步增加；

4）同样条件下，褐煤的热解产率要高于无烟煤；

5）同样条件下，平均粒径为 $d = 5mm$ 的煤粒的热解析出量要高于平均粒径为 $d = 0.5mm$

的煤粒；

6）同样条件下，煤闪速热解的挥发分产率要高于慢速热解的挥发分产率，但最终的热解产率应趋于一致。

6-5 试分析煤热解过程中温度、加热速率、压力、颗粒粒度、煤种及热解气氛对热解产物组成的影响。

6-6 试分析比较现有几种煤热解反应动力学模型的优缺点。在现有的热解模型中，你认为哪一种更为实用且更为合理可靠一些，并展望热解模型的发展趋势和方向。

6-7 写出你所知道的描述热解产物燃烧的几种方法并比较它们的特点。你认为在目前的研究水平下，哪种方法更能适合于解决实际问题，试说明理由。

6-8 试通过阅读文献，列举出五种以上现有的煤的热解技术，并展望煤热解技术发展的趋势。

6-9 若已知一些所需的热解动力学参数，则如何应用双方程模型求解煤的挥发分产量。试写出求解注意事项以及求解的流程图。

第 7 章　煤的燃烧理论（碳及焦炭的燃烧）

7.1　煤燃烧涉及的物理化学过程

在上一章中，已经详细分析和阐述了煤的热解、挥发分析出问题，并且已经知道在煤脱去挥发分以后，剩下来的结构类似石墨，由很多晶粒组成的焦炭。煤着火和燃尽均较为困难，由于焦炭无论在煤中的质量百分比和占煤的发热值百分比都是主要的（对典型煤种见表 7-1）。因此煤粒的燃烧速度、温度及燃尽时间主要由焦炭决定。这是由于：

1）在焦炭中所含可燃质的质量占煤的总质量的 55%～97%。焦炭的发热值要占煤的总发热值的 60%～95%。

2）挥发分和焦炭的燃烧时间虽然不能截然分开，但是焦炭的燃烧是煤的燃烧各阶段中最长的阶段。对于粉状燃料，焦炭的燃烧约是全部燃烧所需要时间的 90%。

3）焦炭的燃烧过程对其他阶段在创造热力条件上具有极为重要的意义。

所以，煤的燃烧过程可以认为主要是焦炭的燃烧过程。本章主要研究焦炭的非均相燃烧。

表 7-1　典型煤种中焦炭的质量百分比和发热值百分比

燃料种类	焦炭占可燃成分的质量（%）	焦炭占煤发热值的（%）
无烟煤	96.5	95
烟煤	57～88	59.5～83.5
褐煤	55	60
泥煤	30	40.5
木柴	15	20

7.1.1　焦炭反应的控制区及煤燃烧的速率

焦炭粒燃尽所需要的时间是煤反应过程的重要参数，其范围可从 30ms 到 1h 以上，非均相反应过程的复杂性表现在：①煤结构的多变；②反应物的扩散；③不同反应物（O_2，H_2O，CO_2，H_2）的反应；④煤粒尺寸的影响；⑤内孔扩散；⑥灰分的存在；⑦表面积的变化；⑧焦炭的碎裂；⑨随温度和压力的变化；⑩原煤中水分含量；⑪挥发分的析出过程；⑫与湍流的相互作用。

因此，这一过程的理论描述在很大程度上取决于特定煤种和不同试验条件

下实验室的速率数据。虽然近年已经有学者开始寻找焦炭燃烧反应的通用规律，但要涵盖上述所有复杂过程的通用规律，在近期是难于实现的。

煤的燃烧是扩散控制还是动力控制是多年来许多学者研究和讨论的问题。

限制焦炭氧化反应速率的步骤可以是化学的㊀或气态扩散㊁。一些研究者曾假设存在不同温度的区域或存在不同阻力起控制作用的工况。在Ⅰ区㊂中，化学反应是决定速率的关键一步。Ⅱ区的特点是化学反应和内孔扩散都起控制作用。Ⅲ区㊃是以体积中质量传递的限制作用为特征的。图 7-1 说明了这些区域，并表明了反应速率与煤粒直径及氧化剂浓度的理论关系。任何一个研究者所得的动力学数据都必须根据获得该数据的条件来解释。在Ⅰ区，实验测得的活化能将是真实的活化能，反应级数将是真实的级数，因为化学反应是决定速率的一步。在Ⅱ区，测得的活化能大约是真实值的一半，而测得的或表观的反应级数 n 与真实的级数 m 有如下的关系

$$n=\frac{1}{2}\ (m+1) \tag{7-1}$$

在Ⅲ区，这时体积气相质量传递的限制作用表现为阻力，其表观活化能将是很小的，一般说来在 20000kJ/kmol 附近。这些结果也概括在图 7-1 中。

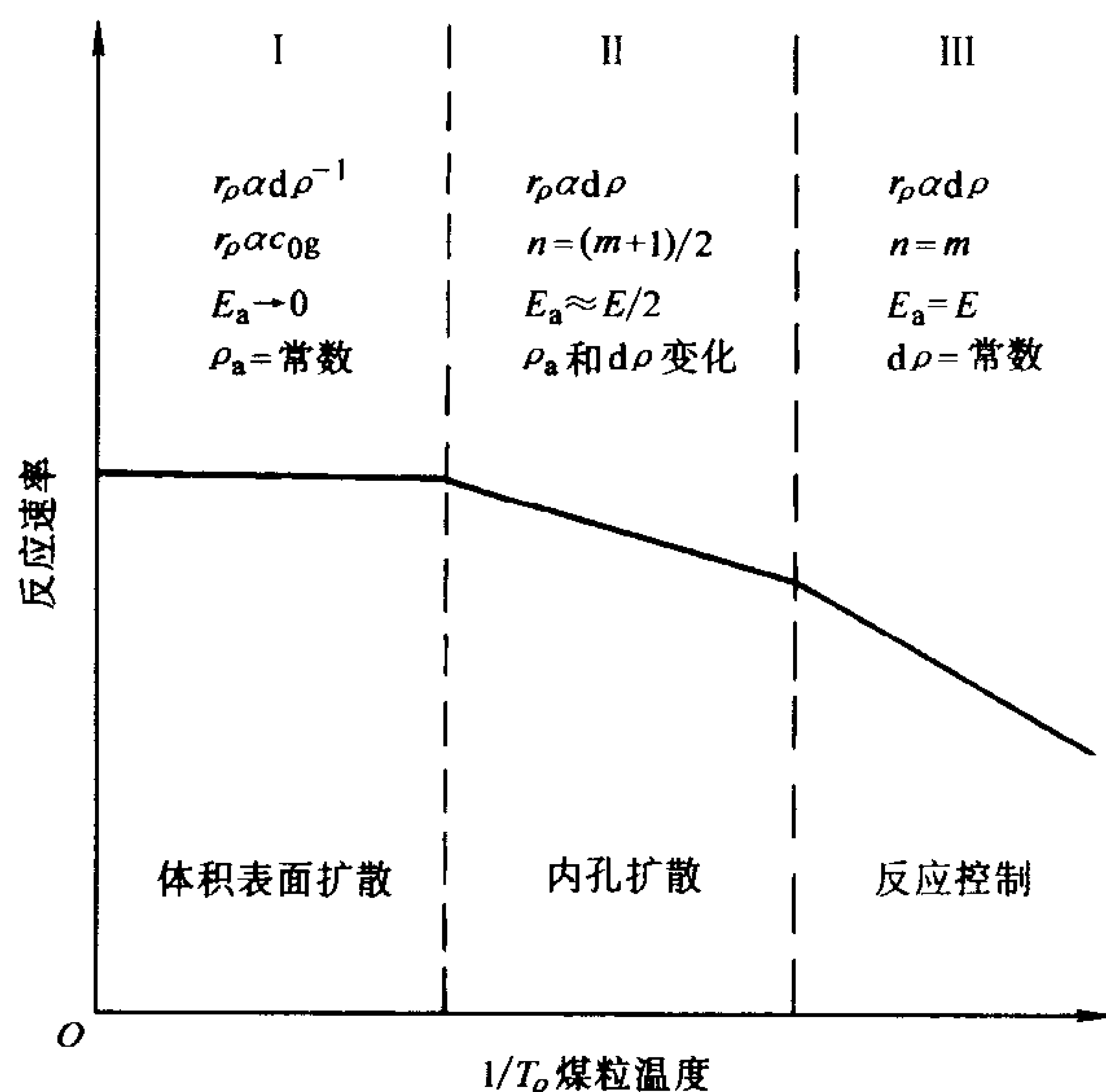


图 7-1　焦炭的非均相氧化速率控制的工况

㊀ 反应物的吸收，反应、产物的解吸。

㊁ 反应物或产物的体积气相扩散或内孔扩散。

㊂ 在低温或煤粒很大时出现。

㊃ 在高温时出现。

7.1.2 碳的形态与结构

碳燃烧是固体和气体之间进行的异相化学反应，它包括了五个连续的步骤：

1）氧扩散到碳表面；

2）扩散的氧被碳表面所吸附；

3）被吸附的氧与碳反应形成被碳表面吸附的产物；

4）产物从碳表面解吸；

5）被解吸的产物扩散离开表面。

这些步骤是连续发生的，所以，其中最慢的一步决定着碳的燃烧速度。这些过程与碳的形态是紧密相关的。因此，在讨论碳的燃烧机理之前，要先讨论一下碳的形态。

固体碳具有两种结晶形态——石墨和金刚石。在金刚石的晶格中，碳原子排列十分紧密，原子间键的结合力很大。金刚石硬度高而活性小，很不容易被氧化。压力越高，金刚石热力学稳定性越好。

石墨的晶格结构如图 7-2 所示，它构成复杂的六角晶格，各个基面相互叠置。在基面内碳原子分布于正六角形的各个顶点上，相距 1.41×10^{-10}m。石墨晶体基面是互相平行叠置的，各基面间的距离为 3.345×10^{-10}m。全部偶数和奇数基面都是对称的，偶数基面与奇数基面相错 1.41×10^{-10}m。因此，偶数基面六角形的几何中心正好位于下层奇数基面的六角形的一个顶点上。

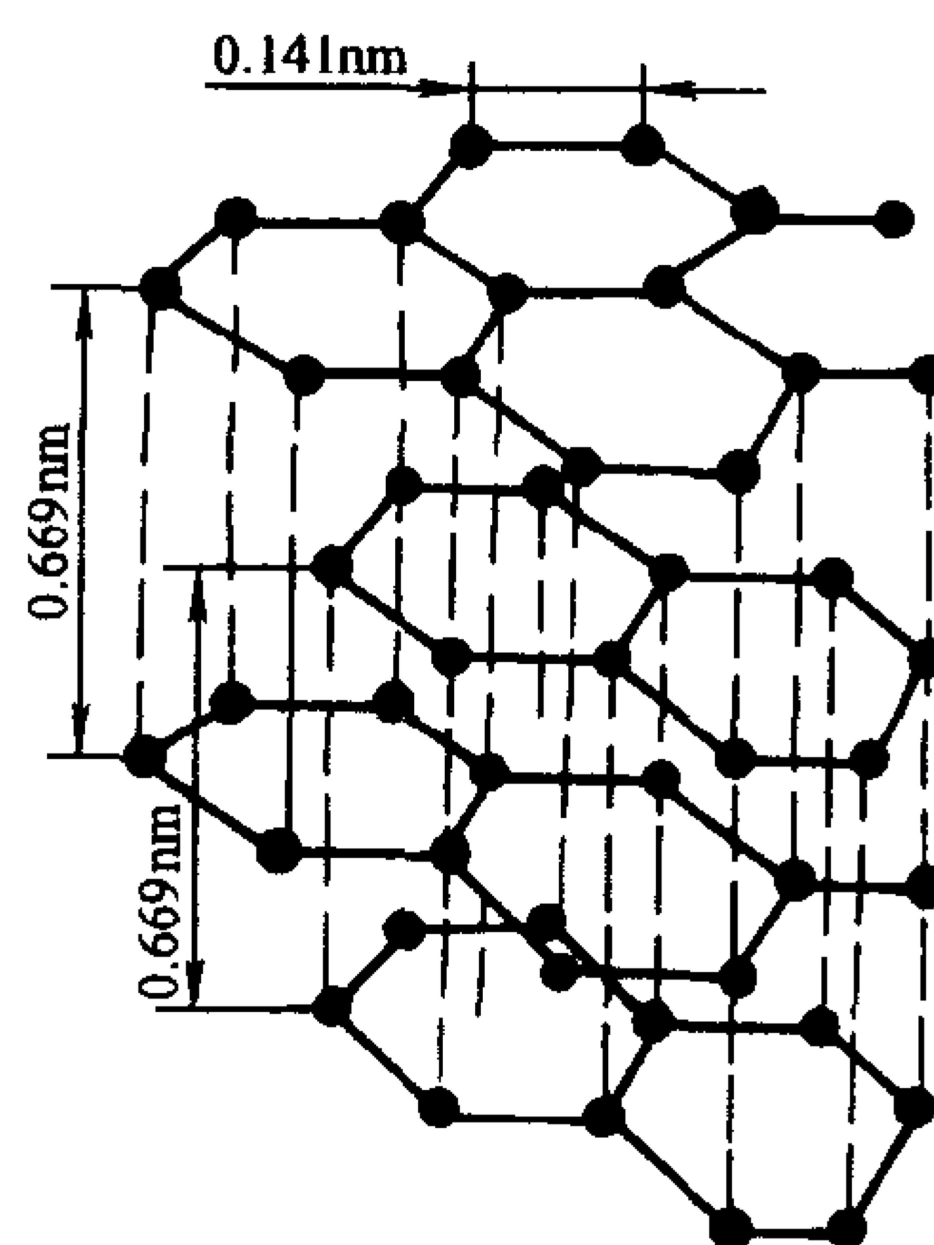


图 7-2 石墨的晶格结构

在常温下，碳晶体表面会吸附一些气体分子，此时，温度不高，它属于物理吸附。当外界压力或温度变化时，这些气体分子会被解吸而离开晶格，回复到原有状态，而不会有任何化学反应。

当温度升高时，气体分子可溶于晶体基面之间，使晶格变形，生成了性质很不稳定的固溶物。固溶物也可以分解产生一些气体而逸出，但这些已非原吸附的气体，而是发生了一定的化学变化后生成的新物质。

当温度很高时，物理吸附已很微弱，固溶物也逐渐减少，但化学吸附却占了主导地位。由于晶格基面周界面上的碳原子一般只有 1、2 个价电子与基面内的其他碳原子相结合，尚有多余的自由键，因此活性较大。但由于晶格基面活化能的影响，在低温时并不能表现出强的化学吸附能力，当温度升高时才明显地增加它的活性，产生强的化学吸附。新生气体会自动地或被其他气体分子撞

击而解吸，并逸入空间。

碳是由许多晶格组合而成的，晶体表面和边缘处的碳原子的活性总的来讲都是很大的，但因其状况不同，晶格结构不同的碳，其活性是不一样的。

固体可燃矿物质具有复杂的结构。大分子理论证实煤的粒子是巨大的片状分子。这种分子是以石墨晶格的单原子层为基础的、其边缘是化学结合的原子团。在原子团中除碳之外，还有各种以侧链形式存在的氢、氮、硫。在煤的炭化过程中，当其加热至高温时，可发现其原子的排列变得越来越规则，这是因为它是由石墨型的晶格构成的物质。由煤形成的炭的活性与原有煤种性质有关。它们对 CO_2 的还原能力是按下列顺序递减的：泥煤焦炭、木炭、褐煤焦炭、烟煤焦炭、无烟煤焦炭。而且其活性与焦炭的内部疏松程度、表面状况、密度、粒度等关系极大。

7.1.3 焦炭燃烧过程中的吸附

如上所述，焦炭燃烧的非均相过程中有一个步骤是**吸附过程**。

吸附是固体表面的特征之一。这是以一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面上的现象，或者说是物质在相界表面上浓度自动发生变化的现象。在吸附中，把具有吸附作用的物质（如煤粉颗粒）称为吸附剂，被吸附的物质（如氧气或空气）称为吸附物。

为什么固体具有把气体分子吸附到自由表面上来的能力呢？这是由于固体表面质点具有不饱和键，处于力场不平衡的状态，表面具有过剩的能量，即**表面能**。这些不平衡的力场由于吸附物的被吸附而得到某种程度的补偿，从而降低了表面能，所以固体表面可以自动地吸附那些能够降低它的表面能的物质。

吸附按其作用力的性质分为物理吸附和化学吸附两类。

7.1.3.1 物理吸附

固体表面上原子的价已与相邻原子相互作用达到饱和，*表面分子和吸附物之间的作用力是分子间的引力*，这类吸附称为**物理吸附**。由于分子间的引力是普遍存在于吸附剂和吸附物之间，故物理吸附没有选择性。但吸附剂和吸附物因其种类不同，分子间的引力大小各异，因此吸附量可因物系不同而相差很大。

7.1.3.2 化学吸附

固体表面上原子的价，未完全与相邻原子相互作用而饱和，还有剩余的成键能力，*在吸附剂和吸附物之间有电子转移，生成化学键*，这种吸附叫化学吸附。化学吸附是有选择性的，即某一吸附剂只对某些吸附物才发生化学吸附。化学吸附平衡很慢，且不易解吸，当吸附物分子与固体表面分子形成稳定的表面化合物时，就不可能被解吸了。

这两类吸附并不是不相容的，而是随着外界条件变化可以相伴发生。一般，

在低温下进行的吸附主要是物理吸附，而化学吸附常在较高温度下进行。由于这两种吸附都是放热的，所以随温度升高，吸附量均下降。图 7-3 所示的是在等压下铯对 CO 的吸附曲线。

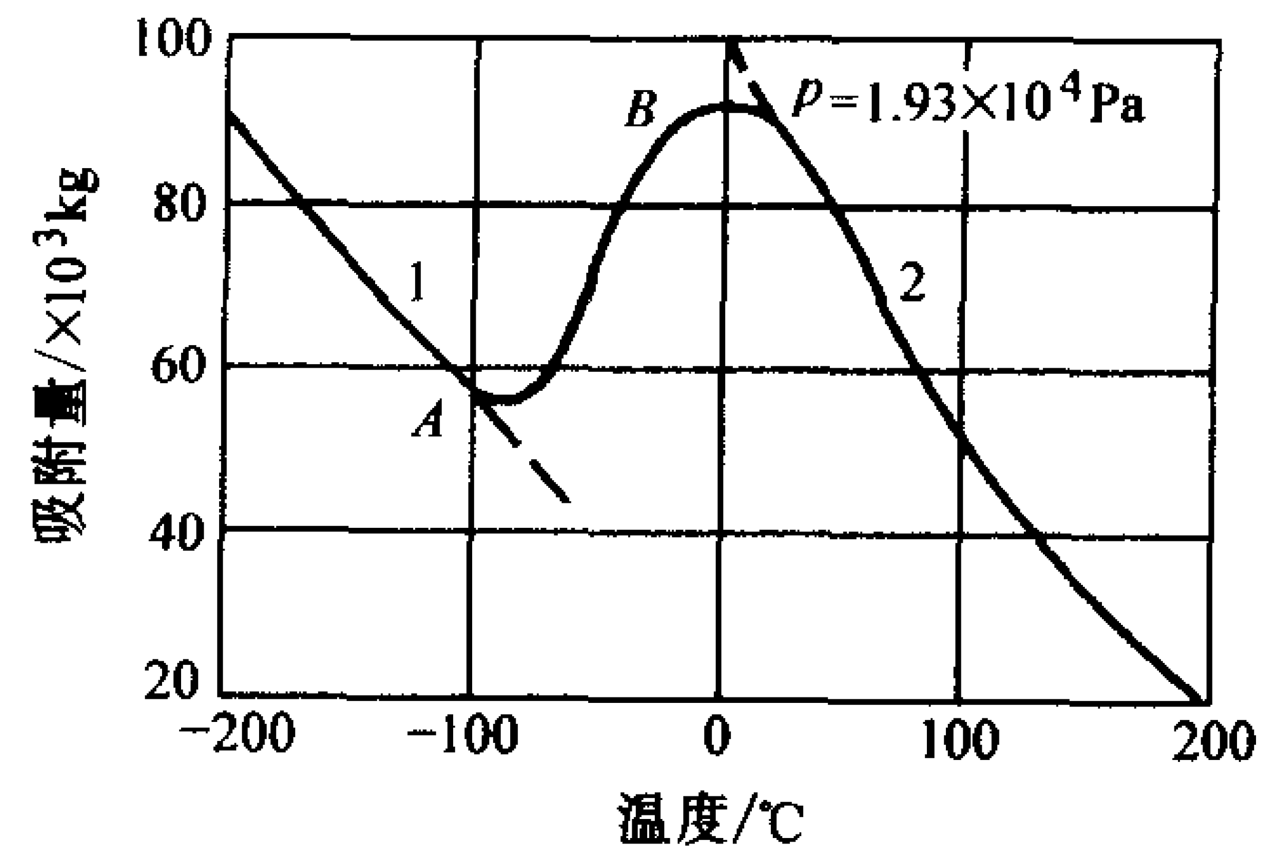


图 7-3　铯对 CO 的吸收曲线
1—物理吸附　2—化学吸附

在温度很低时，化学吸附速度很小，吸附主要是由于分子间的引力，因为过程是放热的，吸附量随温度升高而降低。所以 A 点之前为物理吸附。当温度升高时，吸附量也有所增加，到 B 点化学吸附开始形成吸附平衡。因此，B 点以后的高温区域主要是化学吸附，而 AB 之间的区域则为过渡区。由于化学吸附也是放热的，故 B 点之后随温度升高，吸附量又开始降低。

7.1.3.3　朗缪尔（Langmuir）吸附方程

现在研究一下燃烧过程中氧在碳粒表面的吸附情况。

设 p 为燃烧反应空间的氧的分压力，μ 为每秒钟内冲击到单位面积碳表面上的氧的物质的量，并假定 μ 与氧的分压力 p 成正比，即

$$\mu = ap \tag{7-2}$$

式中　a——比例系数。

若冲击到碳表面的氧物质的量中，有 α 份额被吸附，则单位面积碳表面上吸附的氧的物质的量为 $\alpha\mu$。

若假设氧分子所覆盖的表面与总表面积之比为 θ，则未被氧分子覆盖的自由表面份额为（$1-\theta$）。于是，氧的吸附速度为

$$w_a = (1-\theta)\alpha\mu \tag{7-3}$$

但是，与此同时，将有一部分氧分子脱离碳表面，逸向气体空间。氧分子脱离的速度 w_b 与氧分子覆盖的表面积成正比，即

$$w_b = \nu\theta \tag{7-4}$$

式中　ν——比例系数。

当氧分子被吸附的速度和脱离的速度相等时，达到吸附平衡。此时

$$(1-\theta)\alpha\mu = \nu\theta \tag{7-5}$$

由上式可得

$$\theta = \frac{\alpha\mu}{\nu + \alpha\mu} \tag{7-6}$$

把式（7-2）代入式（7-6），得

$$\theta = \frac{\alpha a p}{\nu + \alpha a p} \tag{7-7}$$

设 $k_1 = \frac{\alpha a}{\nu}$（称为**吸附系数**），则上式可写为

$$\theta = \frac{k_1 p}{1 + k_1 p} \tag{7-8}$$

如果碳粒总表面积为 $n\text{m}^2$，每单位表面积上所吸附的氧量为 $Y\text{kg/m}^2$，则碳表面所吸附的氧的总量

$$x = Yn\theta$$

由此可得

$$x = \frac{Ynk_1 p}{1 + k_1 p} = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_1 p} \tag{7-9}$$

式中　$k_2 = Yn$。

式（7-9）称为**朗缪尔等温吸附方程**。图7-4所示的是这个方程的图解。

现对式（7-8）和式（7-9）讨论如下：

1）当碳表面吸附氧的能力很弱，即吸附系数 $k_1 \ll 1$ 时，有

$$x = k_1 k_2 p = k_3 p$$

和

$$\theta = k_1 p$$

即碳表面吸附的氧量与氧的分压力成正比。这个关系就相应于吸附等温线上与纵坐标原点相交的斜线的起始部分（见图7-4）。

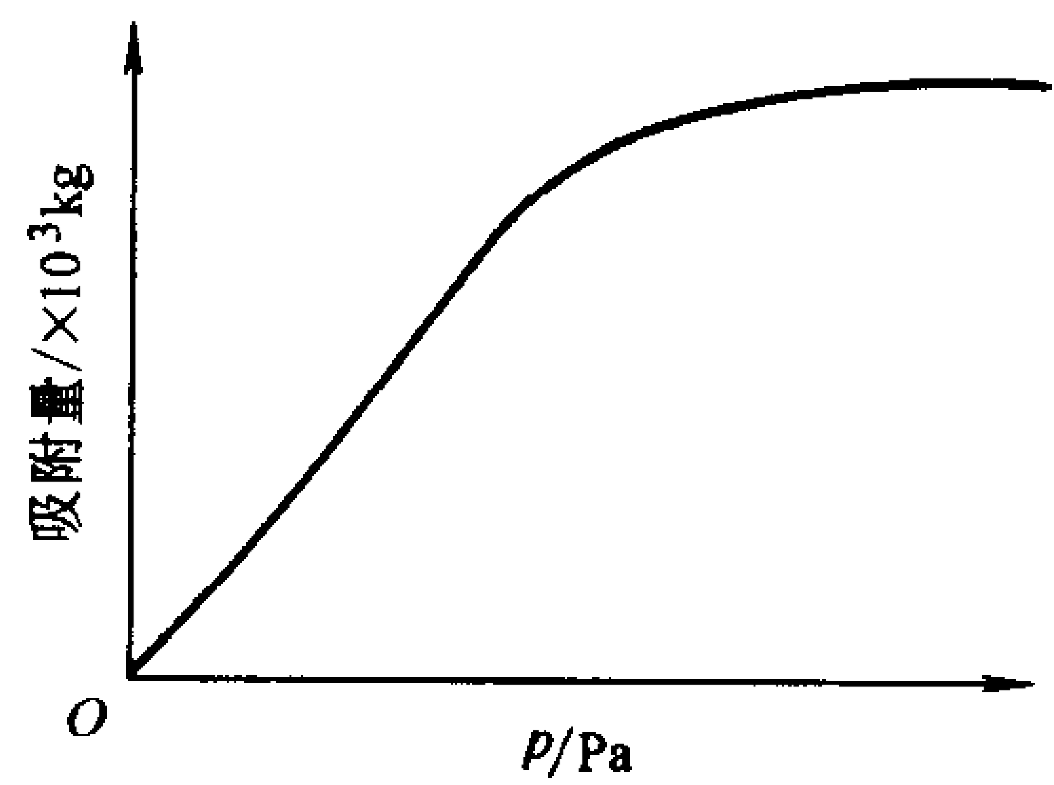


图7-4　朗缪尔吸附等温线

2）当碳表面吸附氧的能力很强，即吸附系数 $k_1 \gg 1$ 时，有

$$x = \frac{k_1 k_2 p}{k_1 p} = k_2$$

和

$$\theta = 1$$

此时表面吸附的氧量已达到极限，以后不能再增大，即整个碳表面已被吸附的氧分子所覆盖。这个关系相应于图7-4上与横坐标平行的一段直线。

因此可以认为，多相反应的速度与吸附分子所覆盖的固体表面成正比，即覆盖的表面积越大，吸附量越大，因而反应速度也越快。这可表示为

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k'\theta \tag{7-10}$$

当碳的吸附能力很弱时，$\theta = k_1 p$，故

$$\frac{dx}{dt}=k'\theta=k'k_1p$$

或
$$\frac{dx}{dt}=kp \tag{7-11}$$

即反应速度与氧的分压力的一次方（或浓度的一次方）有关，此种情况即为单分子反应，反应级数为 1 级。

当碳的吸附能力很强时，$\theta=1$，这时有

$$\frac{dx}{dt}=k'\theta=k' \tag{7-12}$$

即反应速度与氧的分压力（或浓度）无关，此时碳氧多相反应为零级反应。

当反应处于上述两种极端情况之间时，有

$$\frac{dx}{dt}=k'p^n \tag{7-13}$$

式中　$n=\frac{1}{m}$，$m>1$。

此时碳氧的多相反应级数为分数，即 n 处于 0～1 之间。

7.1.4　焦炭燃烧过程中的扩散

在进行多相燃烧时，必须向碳的反应表面供给氧化剂，并且自反应表面导出气态反应产物。碳燃烧过程所需要的氧化剂数量，可以通过自然扩散或强制扩散，来得到供给。

在第 5 章液体燃料的燃烧中已详细讲述了斯蒂芬流的概念，斯蒂芬流是由扩散作用以及物理化学两个作用共同产生的。

考虑一固态的碳在纯氧环境中燃烧情况。在碳表面上呈固态的碳原子直接和气体中的氧原子起反应。为了简单起见，假设在表面上只有一个反应



$$C+O_2\rightarrow CO_2$$

在空间中混合气由 O_2 及 CO_2 组成，因此有

$$J_{O_2,0}=-D_{O_2}\rho_{O_2}\left(\frac{\partial w_{O_2}^*}{\partial y}\right)_0 \tag{7-14}$$

式中　D——扩散系数；

ρ——密度；

w^*——相对浓度（质量分数（%））。

$$J_{CO_2,0}=-D_{CO_2}\rho_{CO_2}\left(\frac{\partial w_{CO_2}^*}{\partial y}\right)_0 \tag{7-15}$$

$$w_{O_2}^*+w_{CO_2}^*=1 \tag{7-16}$$

显然，碳表面附近 CO_2 的相对浓度梯度 $\left(\frac{\partial w_{CO_2}^*}{\partial y}\right)_0$ 为负值，O_2 的相对浓度梯度 $\left(\frac{\partial w_{O_2}^*}{\partial y}\right)_0$ 为正值。两种组分扩散的同时存在，要求这两种分子的扩散流大小相等，方向相反，即

$$-D_{O_2}\rho_{O_2}\left(\frac{\partial w_{O_2}^*}{\partial y}\right)_0 = D_{CO_2}\rho_{CO_2}\left(\frac{\partial w_{CO_2}^*}{\partial y}\right)_0 \tag{7-17}$$

或者

$$J_{O_2,0} = -J_{CO_2,0} \tag{7-18}$$

另一方面，在表面上的化学反应要求两个组分的物质流之间的比例关系为

$$g_{O_2,0} = -\frac{32}{44}g_{CO_2,0} \tag{7-19}$$

显然，纯粹的分子扩散过程是无法实现上述要求的，于是在表面处就出现了斯蒂芬流 $\rho_0 v_0$，氧和二氧化碳的物质流不再仅仅是扩散流，而是

$$g_{O_2,0} = -D_{O_2}\rho_{O_2}\left(\frac{\partial w_{O_2}^*}{\partial y}\right)_0 + w_{O_2}^*\rho_{O_2}v_{O_2} \tag{7-20}$$

$$g_{CO_2,0} = -D_{CO_2}\rho_{CO_2}\left(\frac{\partial w_{CO_2}^*}{\partial y}\right)_0 + w_{CO_2}^*\rho_{CO_2}v_{CO_2} \tag{7-21}$$

由于

$$\left(\frac{\partial w_{O_2}^*}{\partial y}\right)_0 = -\left(\frac{\partial w_{CO_2}^*}{\partial y}\right)_0$$

故

$$g_0 = g_{O_2,0} + g_{CO_2,0} = \rho_0 v_0 \tag{7-22}$$

$$g_0 = g_{O_2,0} - \frac{44}{32}g_{O_2,0} = -\frac{12}{32}g_{O_2,0} = g_C \tag{7-23}$$

式 (7-23) 表明，在碳与氧反应时，任一气体组分的物质流都不为零，也不等于斯蒂芬流，而两个物质流 $g_{O_2,0}$、$g_{CO_2,0}$的总和是斯蒂芬流的 $\rho_0 v_0$，斯蒂芬流就是碳烧掉的量，即碳的燃烧速率。

在多相燃烧中，在相分界面处要发生物理和化学变化，必然要消耗固体物质，引起相分界面的内移。如果用 v_0''表示固相边界内移速度，v_0 表示分界面处气相物质相对于空间静止坐标系的速度，v_0'表示气相物质相对于相分界面的速度，n_1 为边界面法向距离，ρ_0 和 ρ_1 分别为分界面处气相和固相的密度，则不管分界面处进行什么物理和化学过程，总有

$$v_0' = v_0 + v_0'',\quad v_0'' = \frac{dn_1}{dt} \tag{7-24}$$

$$\rho_1 v_0'' = \rho_0 v_0' = \rho_0\ (v_0 + v_0'') \tag{7-25}$$

一般情况下，固态碳的密度比气态氧的密度大得多，即

$$\rho_1 \gg \rho_0$$

因此有

$$v_0'' \ll v_0'$$

而 v_0' 与 v_0 是近似相等的，因而

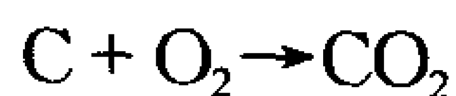
$$\rho_1 v_0'' \approx \rho_0 v_0 \tag{7-26}$$

在这种情况下可近似地认为，固定于空间静止的坐标系和固定于分界面上的坐标系是一致的，从而忽略边界内移效应所引起的非定常现象，而把这类问题当作“准定常”来处理，使问题得以简化。但是，当相分界面处的压力高到接近临界压力时，ρ_1 和 ρ_0 十分接近，$v_0'' \ll v_0'$ 的情况已不复存在，这时，准定常概念就与实际情况偏离很大了，就不能作这样的简化处理。

7.1.5　先生成一氧化碳还是直接生成二氧化碳

在分析研究燃烧速度的同时，对固体燃料的燃烧机理已进行了研究。碳燃烧机理有四种可能性（见图 7-5）。

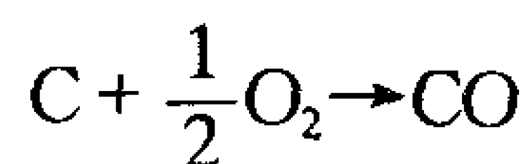
1）碳在表面完全氧化（图 7-5a）：



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

烧去的碳和氧的物质的量比等于 1。

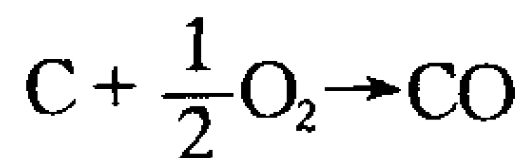
2）碳在表面仅氧化为一氧化碳（图 7-5b），即



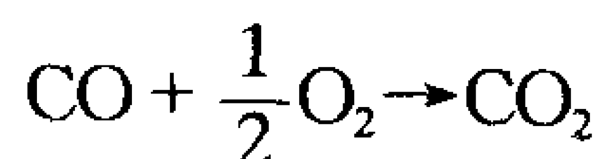
$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$$

上述物质的量比等于 2。

3）碳在表面仅氧化成一氧化碳，然后在离表面很近的气膜中与扩散进来的氧反应生成二氧化碳，称为**滞后燃烧**（图 7-5c）。

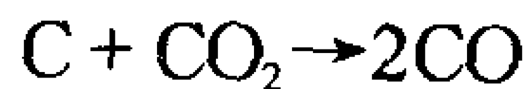


$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$$



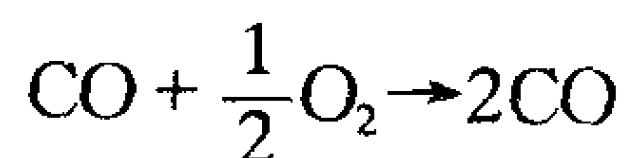
$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$$

4）氧气完全消耗于滞后燃烧，故到不了固体表面。固体表面只有从气相扩散过来的二氧化碳，所以产生还原反应（图 7-5d），即



$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

CO 向外扩散，在颗粒四周的滞后燃烧层燃烧而变成 CO_2，即



$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO$$

二氧化碳向两个方向即固体表面和外界扩散。碳表面附近，O_2、CO 和 CO_2 的浓度变化可见图 7-6。

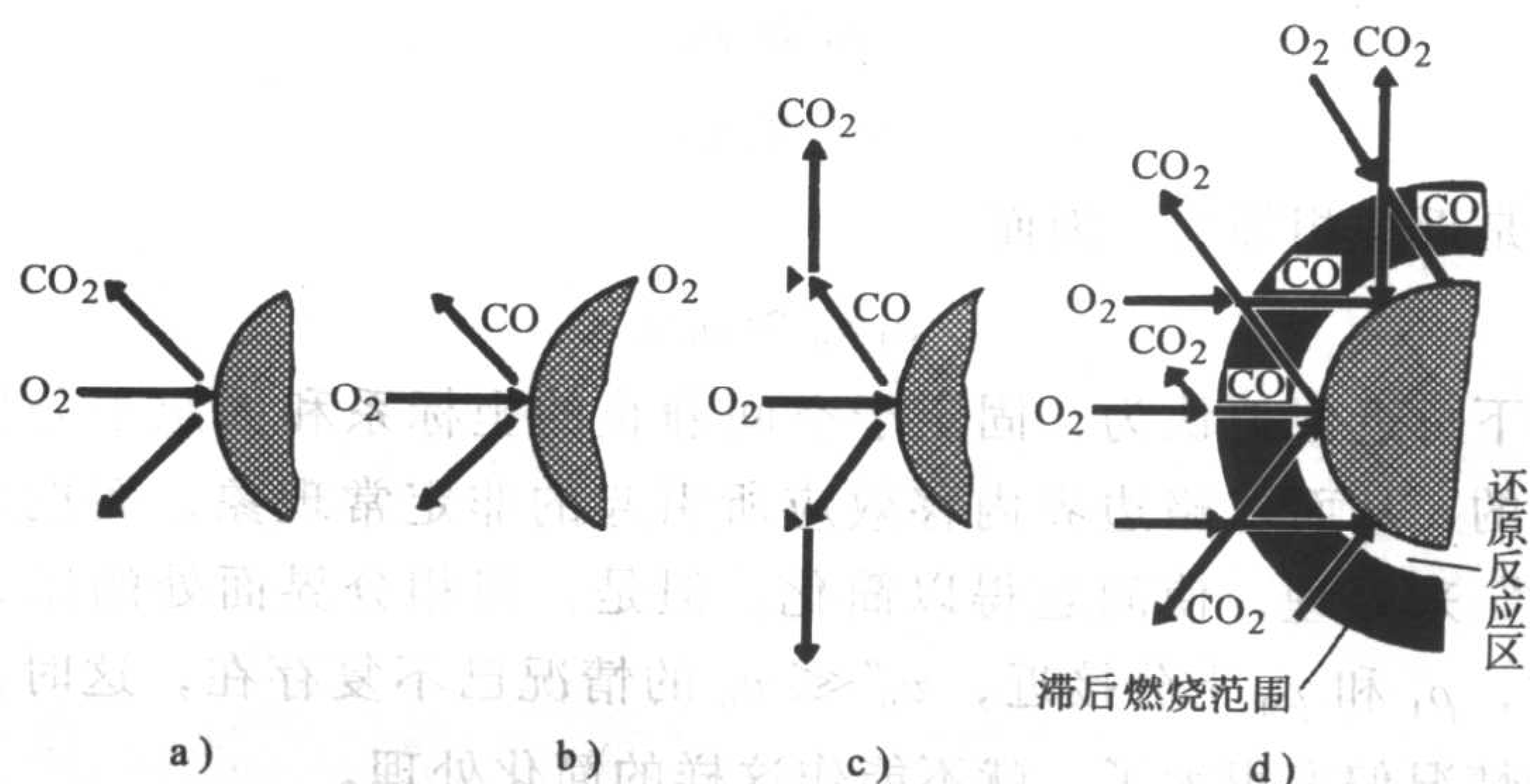


图 7-5　几种可能的煤燃烧机理

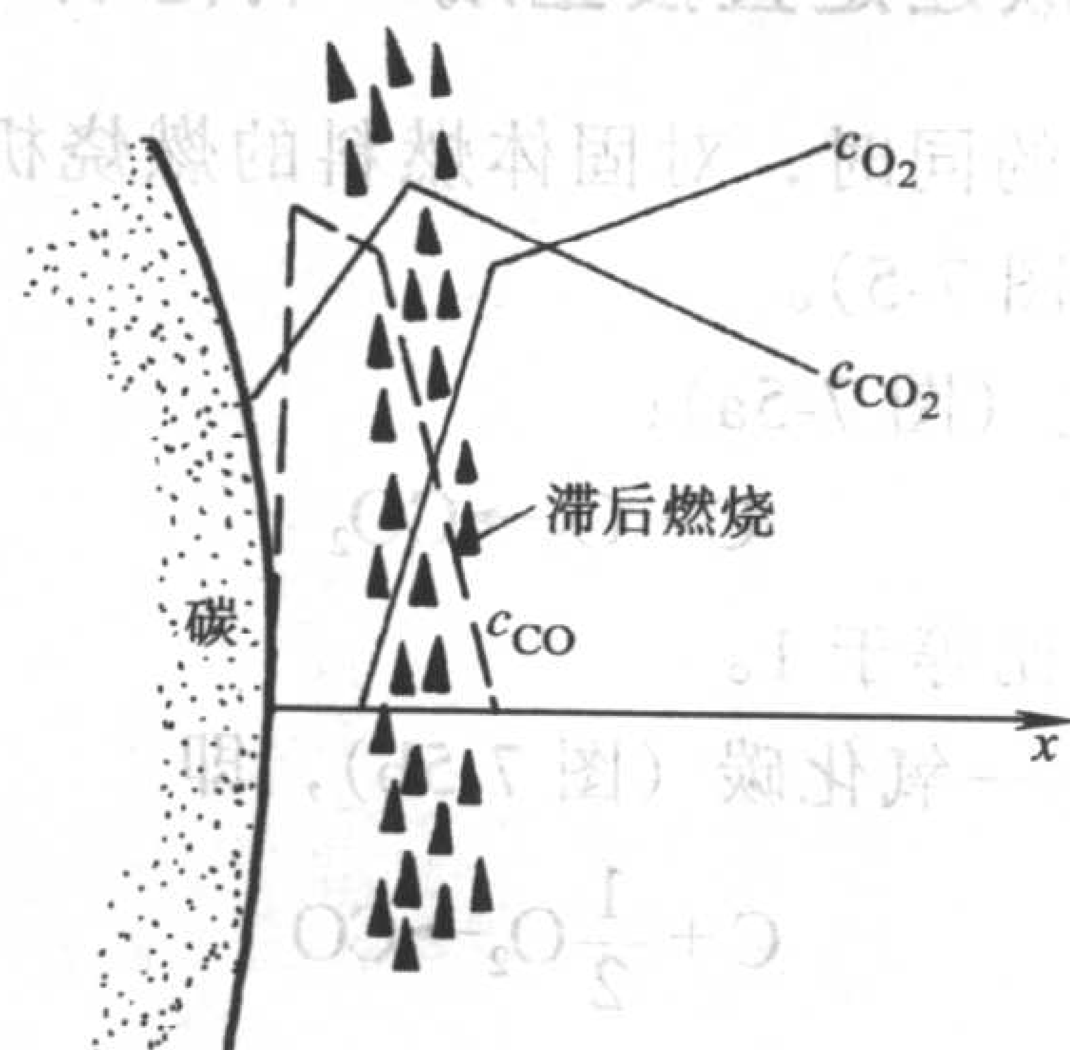


图 7-6　燃烧碳粒附近 CO、CO_2 和 O_2 浓度的假想变化
（假定存在还原反应和滞后燃烧）

7.2　碳的动力扩散燃烧特点及燃烧化学反应

7.2.1　碳的动力扩散燃烧特点

上一节中已经指出煤的燃烧可以归结为以焦炭燃烧为主的特点，而焦炭的燃烧属于多相燃烧反应，其特征是物质的化学反应发生在分界表面上。可以说，多相反应愈急剧的进行，如反应温度愈高和固体的反应性愈强，则反应会很大程度上集中到物体外表面上进行。因此，外部反应表面可以理解为物体的极限反应表面。

多相反应，如上所述，可以从两个方面来加以分析，一方面是扩散过程，反应分子扩散到表面和生成物从表面扩散离开，这两者是彼此联系着的。另一方面是吸附、反应和解吸附过程，其中反应与解吸附很难分清，通常看作是一个步骤，即分子在表面上进行反应即认为产生气体生成物。

现在以氧与碳的化学反应与氧气向碳球表面的扩散两个过程来考察上述的两个过程，如图 7-7。

根据费克扩散定律。氧气从周围向单位表面积的碳球表面扩散量为

$$g=\beta\ (c_{O_2,\infty}-c_{O_2,s}) \quad (7\text{-}27)$$

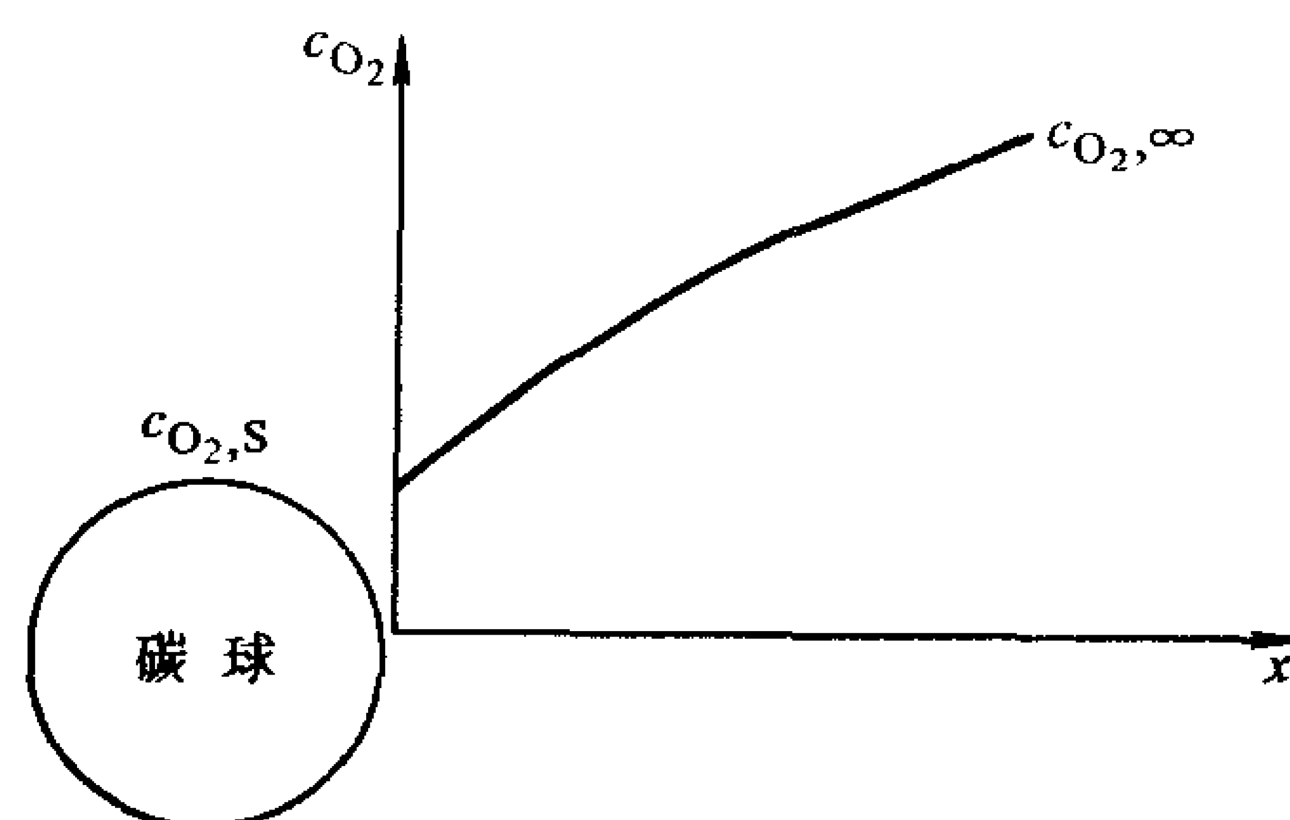


图 7-7　氧向碳球的扩散

另外，设 f 表示每消耗 1kg 氧所烧掉的碳的质量，即

$$f=\frac{\text{所消耗掉碳的质量 (kg)}}{\text{消耗 1kg 氧气}} \quad (7\text{-}28)$$

例如，对反应



$$C+O_2 \rightarrow CO_2$$

$$f=\frac{12}{32}=0.375\text{kg (C) /kg (}O_2\text{)}$$

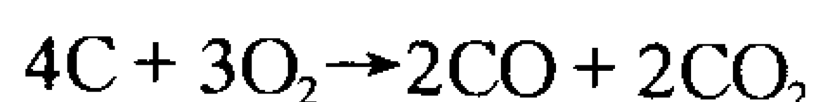
对



$$2C+O_2 \rightarrow 2CO$$

$$f=\frac{24}{32}=0.75\text{kg (C) /kg (}O_2\text{)}$$

对



$$4C+3O_2 \rightarrow 2CO+2CO_2$$

$$f=\frac{4\times 12}{3\times 32}=0.5\text{kg (C) /kg (}O_2\text{)}$$

由于碳的反应总是产生 CO_2 和 CO，故 f 值总在 0.375～0.75 范围，此时在碳表面的反应速度以**比燃烧速度** K_S^C 来表示，即单位碳球表面积、单位时间所燃烧掉的碳的量，这样

$$K_S^C=+kc_{O_2}^n \quad (7\text{-}29)$$

式中　k——化学反应常数，由阿累尼乌斯定律决定

n——反应级数；

$$k=k_0\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7\text{-}30)$$

式中　E_a——活化能；

k_0——频率因子常数。

在稳定状态时扩散来的氧量等于碳燃烧所消耗的氧量即

$$\beta\ [c_{O_2,\infty}-c_{O_2,s}]=kc_{O_2,s}^n \qquad \text{设 } n=1$$

所以

$$c_{O_2,s}=\frac{1}{1+\frac{k}{\beta}}c_{O_2,s} \quad (7\text{-}31)$$

代入（7-29），可得碳的比燃烧速度

$$K_{S}^{C}=\frac{y c_{O_2,\infty}}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}} \tag{7-32}$$

如令 $k_{sup}=\frac{1}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}}$ 表示燃烧反应的表观速度常数，则

$$K_{S}^{C}=f k_{sup} c_{O_2,\infty} \tag{7-33}$$

由此可分为动力燃烧工况、扩散燃烧工况和过渡燃烧工况三种，在动力燃烧工况中 $\beta \gg k$，故 $k_{sup} \approx k$。在扩散燃烧工况中，$\beta \gg k$，$k_{sup} \approx \beta$，$c_{O_2,S} \to 0$。当温度很高的煤粉燃烧往往属于扩散工况，在过渡燃烧工况中，k 和 β 在同一数量级，此时燃烧速度用式（7-32）表示，其典型试验结果如图 7-8 所示。其解释可见图 7-9。

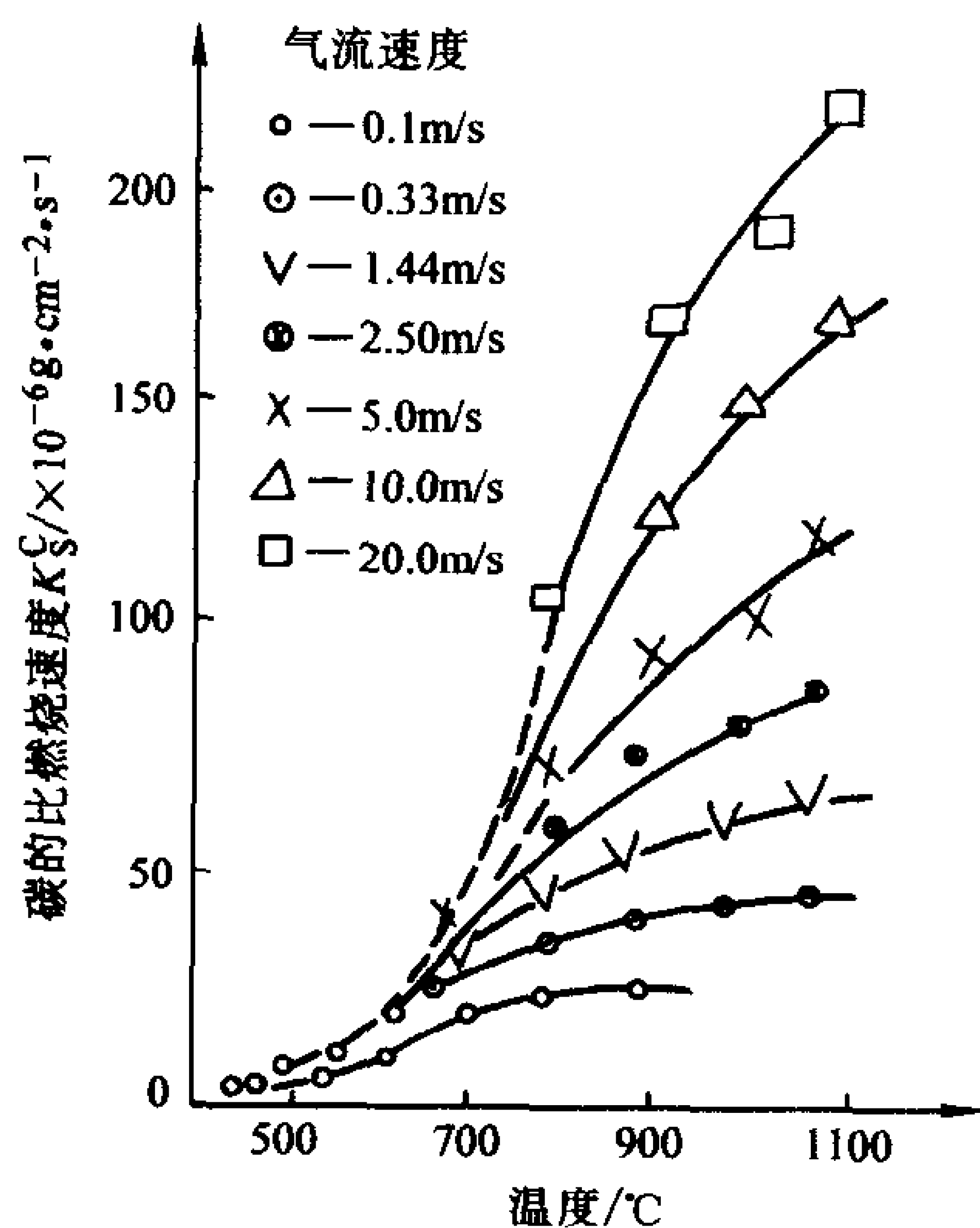


图 7-8 电极碳粒的燃烧

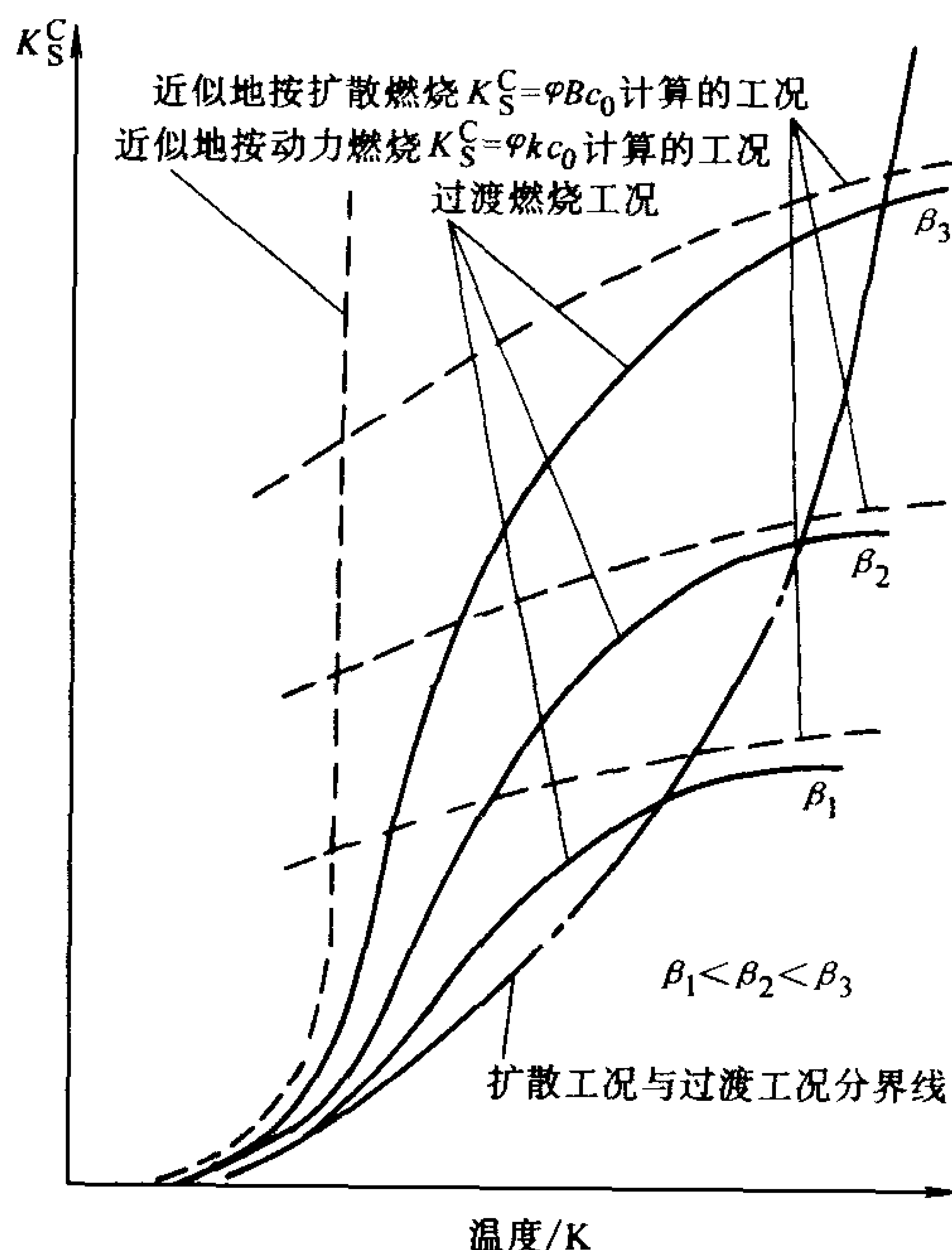


图 7-9 燃烧工况与系统温度的关系

在速度很低时，例如 $w=0.1$m/s，即 β 值很小。

在较低温度下即转入扩散工况，此时的特征是增加温度（即增加化学反应速度）燃烧速度不会再有明显的增加。随着流速的提高，到达扩散工况的温度愈高，由此可见，要强化碳的燃烧，首先要根据所处的燃烧工况来采取相应的措施，在动力燃烧工况，主要问题是提高碳的化学反应速度（首先是温度）。在扩散燃烧工况主要是加强氧气扩散到碳粒表面（即主要强化混合过程）。

在过渡燃烧工况则两者均需注意。通常的煤粉火炬燃烧，多属于过渡工况，在温度高时转入扩散工况。

在上述分析中，假设碳的燃烧反应级数为 1 级（即 $n=1$）。实际上随着温度的变化，碳的反应级数在 0～1 级内变动。

根据对电极碳的燃烧实验，碳表面氧浓度 $c_{O_2,s}$ 与气流中氧浓度 $c_{O_2,\infty}$ 之比值（$c_{O_2,s}/c_{O_2,\infty}$）随燃烧温度的上升而减少（如图 7-10）其反应级数随温度变化经整理如图 7-11 所示，当 $T>1350K$ 时，反应接近一级；当 $T\approx1130K$ 时，反应为 0.5 级（即在着火点附近），在这个温度区间内，反应级数近似与温度成线性关系。因此在燃烧情况下，碳球表面温度往往 $T_s>1200K$。此时氧气往碳表面的扩散速度将小于在该温度下氧在碳表面上可能达到的反应速度，即 $c_{O_2,s}\ll c_{O_2,\infty}$，整个燃烧速度受扩散阻力控制，反应可看作是一级，因此只需在着火阶段或低温燃烧下才需注意级数 $n<1$ 的影响。

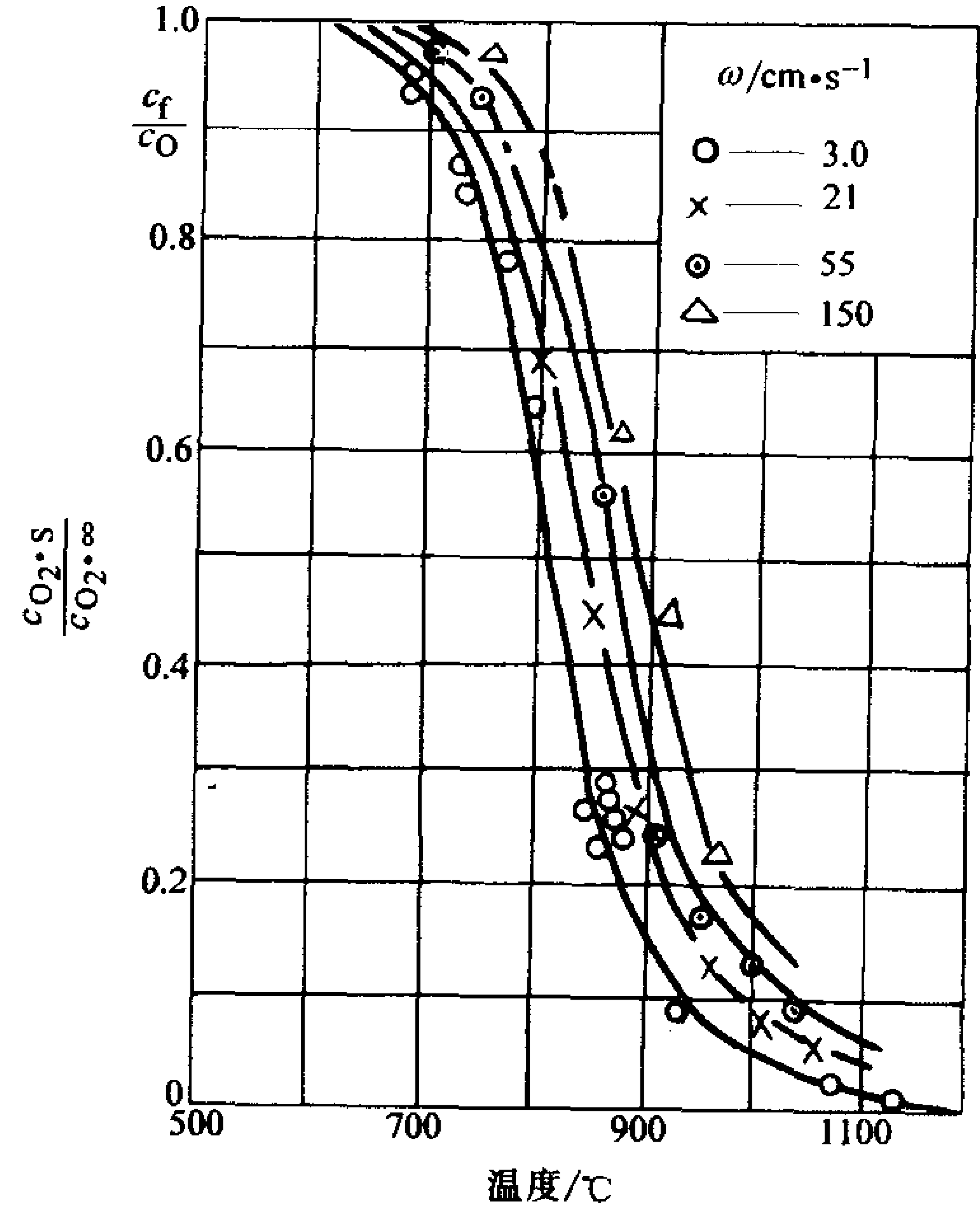


图 7-10　表面氧浓度与燃烧温度的关系

在稳定工况下，对于 n 级反应，比燃烧速度为

$$K_S^C=\beta\ (c_{O_2,s}-c_{O_2,\infty})\ =K^n_{CO_2,s}$$

根据表 7-1 的三种工况的分界线：在动力和过渡燃烧区的分界线上有 $c_{O_2,s}/c_{O_2,\infty}=0.9$，则按谢苗诺夫准则

$$Sm=\frac{\beta}{K}=\frac{c^n_{O_2,s}}{c_{O_2,\infty}-c_{O_2,s}}=\frac{\frac{c_{O_2,s}}{c_{O_2,\infty}}\ (c^{n-1}_{O_2,s})}{1-\frac{c_{O_2,s}}{c_{O_2,\infty}}} \tag{7-34}$$

可见在动力和过渡区分界线的 Sm 值为

$$Sm=9\times\ (0.9c_{O_2,\infty})^{n-1} \tag{7-35}$$

在过渡区和扩散区的分界线上。$c_{O_2,s}/c_{O_2,\infty}=0.1$ 代入式（7-34）。

$$Sm=0.11\times\ (0.1c_{O_2,\infty})^{n-1} \tag{7-36}$$

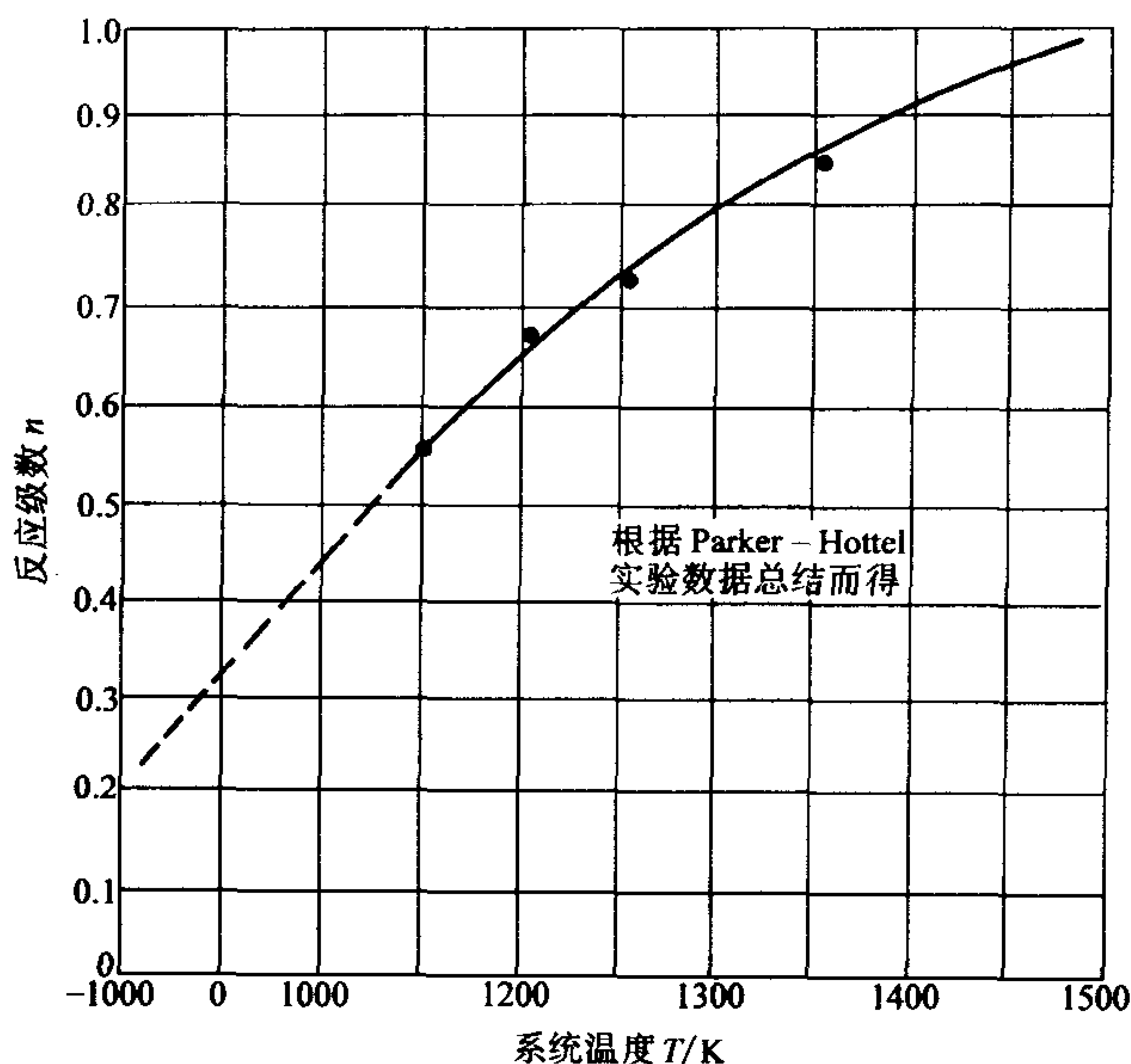


图 7-11 碳的反应级数与温度关系

7.2.2 碳的燃烧化学反应

要确定上述的动力扩散燃烧工况，关键是确定化学反应的活化能和效率因子两个重要的参数。这主要与不同的化学反应有关，在碳的燃烧化学反应中，包含有碳与氧、二氧化碳、水蒸气、氢气的反应及产物在体积中的二次反应，而这些反应的动力特性往往是不同的，关于这些反应，目前已经有了大量的试验研究和理论研究的结果可供应用。

7.2.2.1 总反应

在 7.1.3 节中已经对气体吸附过程进行了描述，一般认为，气体吸附在固体表面上，形成吸附层，经一段时间后分解并反应生成生成物，这一基本论点在过去已经从不同的途径由概念上进行了完善。但是，在碳的起始吸附步骤只有两种真正的不同方式：

1）气体（O_2，CO_2，H_2O，H_2，CO）分子状态的吸附；

2）这些分子在吸附中离解。

现在的研究已经表明，分子不会发生化学吸附，而所有化学吸附都属离解吸附，即流动吸附。

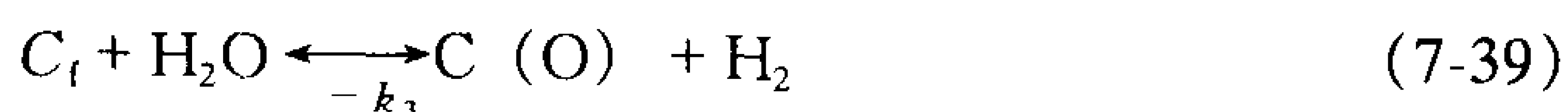
氧转移的吸附和脱附过程的总反应步骤可以认为是



$$2C_f + O_2 \xrightarrow{k_1} 2C\ (O) \tag{7-37}$$



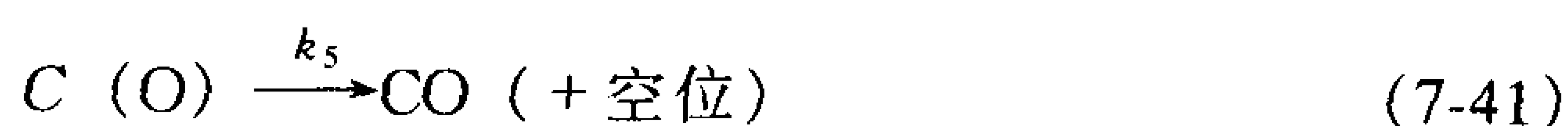
$$C_f + CO_2 \underset{-k_2}{\longleftrightarrow} C(O) + CO \tag{7-38}$$



$$C_f + H_2O \underset{-k_3}{\longleftrightarrow} C(O) + H_2 \tag{7-39}$$



$$2C_f + H_2 \underset{-k_4}{\longleftrightarrow} 2C(H) \tag{7-40}$$



$$C(O) \xrightarrow{k_5} CO\ (+空位) \tag{7-41}$$



$$2C(O) \xrightarrow{k_6} CO_2 + C_f \tag{7-42}$$

式中　C_f——表示一个空位；

C（O）——表示化学吸附的氧原子；

$k_{1\sim6}$——速度常数。

式（7-37）表示氧的化学吸附，不存在能恢复游离氧的氧化膜分解。与此相反，式（7-40）表示反应可逆向进行，恢复氢气状态。式（7-41）在 CO 吸附可忽略的基础上是不可逆的。式（7-38）的可逆性可由“CO 与吸附的氧反应生成 CO_2”得到证明。式（7-42）表示 CO_2 是直接生成的初级产物。

7.2.2.2　碳和氧气的反应

碳与氧的反应是固体燃料燃烧的最基本过程。图 7-12 所示是碳燃烧过程的示意图。从图中可以看出，在低温时碳的表面上的化学反应主要是 $C_S + O_2 \rightarrow CO_2$，同时也发生少量的 $2C_S + O_2 \rightarrow 2CO$ 反应。但是，此处产生的 CO，在表面附近马上就被氧化成 CO_2。在高温情况下，表面反应 $C_S + CO_2 \rightarrow 2CO$ 生成的 CO，在气相中氧化成 CO_2，它一方面向碳表面扩散继续进行表面反应，一方面向外扩散逸入周围环境。

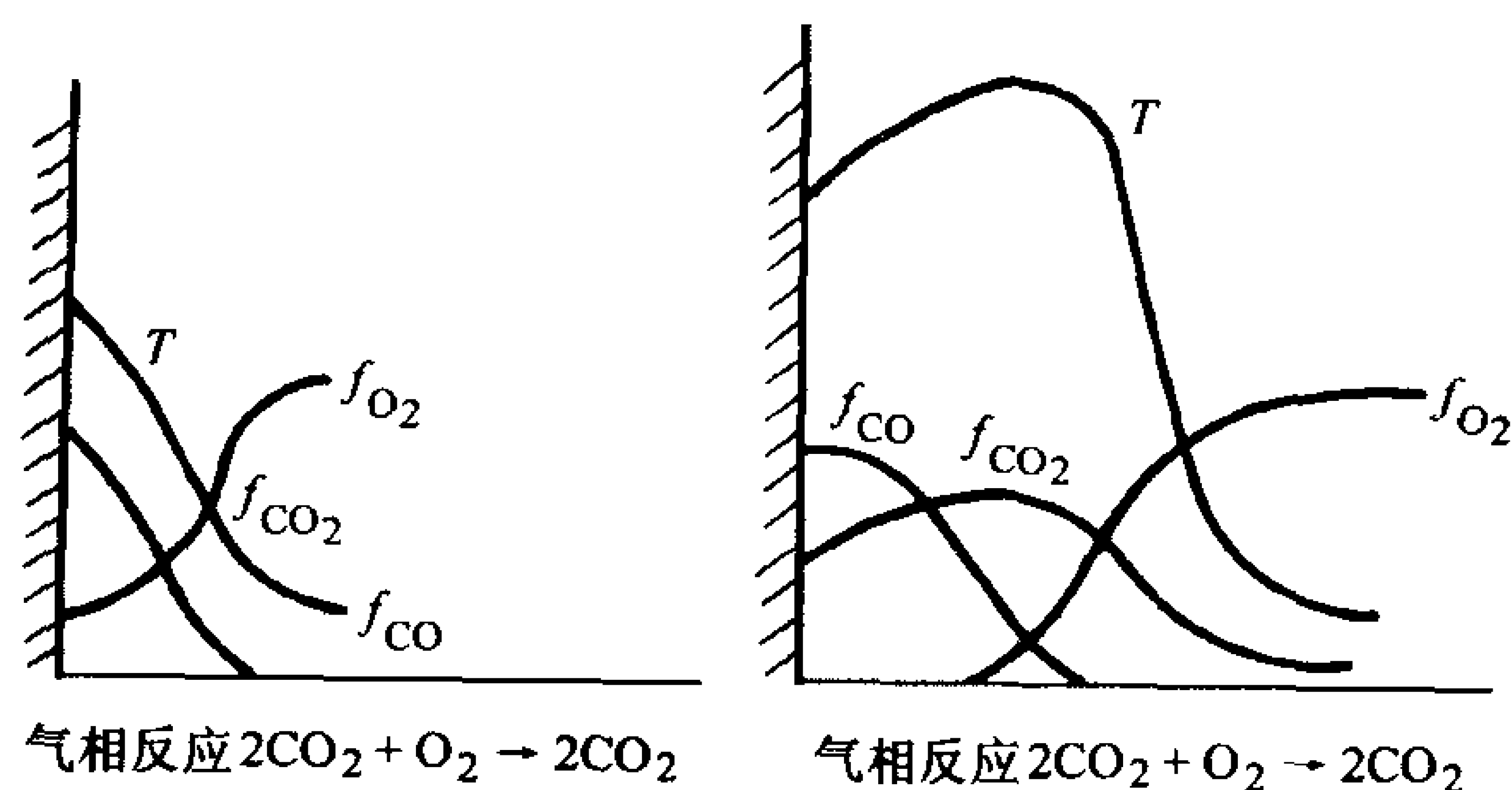


图 7-12　碳的燃烧过程示意图

一般认为碳与氧反应时，CO 和 CO_2 都是其主要产物，而两种产物浓度之比是随温度的上升而增加的，在 730～1170K 之间，两种产物的比值

$$\frac{CO}{CO_2} = 2500\exp(-6240/T) \tag{7-43}$$

在普通燃烧温度时，占优势的氧化物似乎还是 CO，一氧化碳在气相中进一

步氧化生成为二氧化碳。

在大多数情况下，反应速率方程由实验得到如下形式

$$r = k_S p^n \tag{7-44}$$

式中 p——反应气体分压力；

n——反应级数。

k_S——速率常数，表示为修正的阿累尼乌斯公式形式

$$k_S = AT^N \exp\left(-E_a/RT\right) \tag{7-45}$$

式中 N——指数，大多数研究者取为零。

反应级数 n 和频率因子 A 要由实验方法确定，对于不同的研究者，所取活化能 E_a 的变化范围相当大。表 7-2 概括了几个实验研究所得出的速率数据，得到的反应级数 n 值在 0～1 之间变化。大多数研究者都以一级反应的氧浓度作为整理其实验数据的基础。

对于烟煤和劣质炭的燃烧，推荐用表 7-2 中的数据。给出这些系数数据的基础是从许多不同研究者的实验数据曲线拟合而得到的。对于颗粒温度高达 1650K 的燃烧情况，这些系数是可以应用的。对于更高的温度，预示的速率就太高。对于 k_S 还可用与温度成性线关系的拟合关系式

$$k_S = -4.84\times10^{-2} + 3.80\times10^{-5}T_S \tag{7-46}$$

这样的拟合关系式得到的数据在 1400～2200K 的温度范围内是很合理的。

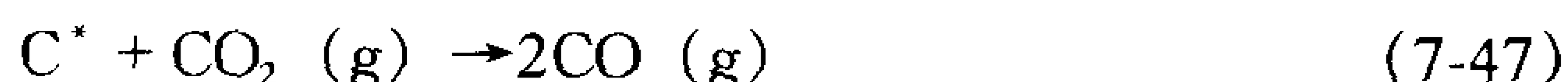
表 7-2 碳与氧气反应速率参数，反应方程为 $r = AT^N[\exp(-E_a/RT)]p^n_{O_2}$

A/kgm^{-2}s^{-1}·kPa^{-n}K^{-n}	E_a/R/K	N	反应级数 n	煤的种类	颗粒尺寸分组	尺寸/μm	温度范围/K
1.32×10^{-1}	16400	0	0	褐煤炭	是	22,49,89	630～1812
8.6×10^{2}	18000	0	1	各种煤	变化的	变化的	950～1650
—	20100	0	0,1①	碳	是	2.54×10^{4}	—
—	3000～6000	0	0,1②	烟煤炭	否	0～200	—
	15000～32700	1.75～3.5	0				
—	6500～25000		1	各种煤	是	420～1000	1100～1500
9.18×10^{-1}	8200	0	0.5	褐煤炭	是	22,49,89	630～2200
2.013	9600	0	1	半无烟煤	是	6,22,49,78	1400～2200
5.428	20100	0	1	半无烟煤	是	6,22,49,78	1400～2200
2.902	10300	0	1	烟煤炭	是	18,35,70	800～1700

① $T<1000$K 时为 $T>1000$K 时为 1；

② 火焰峰之前吸附作用起控制作用时为 1；火焰尾部解吸附作用起控制作用时为 0。

7.2.2.3　碳与二氧化碳的反应



$$C^* + CO_2\ (g) \rightarrow 2CO\ (g) \tag{7-47}$$

对于这一反应所要做的工作主要是确定其反应机理，需利用几乎完全纯的碳、在有限的温度范围内进行确定。不同研究者来拟合反应速率的方程大都为 Langmuir 的等温吸附形式

$$\overline{r} = k_1 p_{CO_2} / \ (1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}) \tag{7-48}$$

对于构成反应机理的每一步反应来说，k_S 一般是反应速率常数的函数。

还有一些研究者选取如下的公式作为 C^* 与 CO_2 反应速率的公式

$$r = kp^n \tag{7-49}$$

式中

$$k = -A\exp\ (-E_a/RT) \tag{7-50}$$

这可以看作是 Langmuir 方程的形式，即方程（7-48）的一种特殊情况。利用方程（7-49）和（7-50）形式进行的一些研究所得出的动力学参数概要地列于表 7-3。这里速率常数都是基于碳粒的单位外表面积的。

表 7-3　碳与二氧化碳反应的 Arrhenius 因子

碳的种类	$A/\mathrm{kgm^{-2}s^{-1}kPa^{-3}}$	$E_a/R/\mathrm{K}$	反应级数 n	温度周围/K
石墨	1.35×10^{-2}	16300	1	1123～1223
石墨	6.35	19500	1	1223～1673
—	1.2×10^{-5}	17600	0	1013～1133
—	7.8×10^{-1}	16500	1	1133～1373
电极碳	7.3×10^{-5}	4990	1	2200～3200
“气烤碳”	—	23700	1	1173～1373
石墨	—	24200	1	1173～1473
烟煤炭	—	13000	1	1473～1673
无烟煤炭	—	13900	1	1373～1773

7.2.2.4　碳与水蒸气的反应

对于碳与水蒸气的反应，可以用下面的化学当量方程表示：



$$C^* + H_2O = H_2 + CO \tag{7-51}$$

在相对反应速率和反应机理上都表明，它与碳和二氧化碳的反应是类似的。正如研究 C^* 与 CO_2 反应一样，对于这一反应的研究也强调在反应机理的确定，遗憾的是，还只是做了低温下较纯碳的反应，并且整个温度范围很小。

过去最普遍应用的反应速率方程形式是 Langmuir 的等温吸附形式

$$\overline{r} = k_1 p_{H_2O} / \ (1 + k_2 p_{H_2} + k_3 p_{H_2O}) \tag{7-52}$$

式中　k_S 通常是每一步反应速率常数的函数。值得注意的是，这个反应预示着氢将作为一种“抑制剂”，这正如 C^* 和 CO_2 反应中一氧化碳所起的作用一样。

如同 C^* 和 CO_2 反应情况一样，也可以观察到压力和温度条件对所考察的 C^* 和 H_2O 反应速率的影响，观察到反应级数是 0～1。表 7-4 是一些研究者得到的实验数据，它说明了上述结果。

表 7-4　Langmuir 型速率表示式的碳与蒸汽反应的 Arrhenius 常数①

碳的类型		温度范围/K	A_1/（$kgm^{-2}s^{-1}kPa^{-1}$）	E_{a1}/R/K	A_2/kPa^{-1}	E_{a2}/R/K	A_3/kPa^{-1}	E_{a3}/R/K
石墨	燃烬占 0%	1135～1211	5.8×10^{-2}	16500	9.30×10^{-13}	-30600	6.98×10^{-18}	-39900
石墨	燃烬占 1%	1135～1211	4.4×10^{-3}	13100	6.40×10^{-13}	-31200	6.11×10^{-18}	-35400
石墨	燃烬占 2%	1135～1211	7.0×10^{-4}	10700	4.15×10^{-13}	-31800	4.7×10^{-18}	-40400
石墨	燃烬占 5%	1135～1511	1.2×10^{-4}	8000	2.9×10^{-14}	-33600	2.10×10^{-18}	-41700
石墨	燃烬占 7.5%	1135～1211	4.6×10^{-5}	6600	3.72×10^{-14}	-34800	1.93×10^{-18}	-41200
炭煤		957～1013	3.12×10^{3}	31400	3.3×10^{-1}	0	3.22×10^{2}	-10400

① 方程式是 $r=k_1p_{H_2O}/（1+k_2p_{H_2O}+k_3p_{H_2O}）$

$k_1=A_1\exp（-E_{a1}/RT）$

7.2.2.5　碳与氢气的反应

碳与氢气的反应通常利用下面的方程来表示



$$C^* + 2H_2 \rightarrow CH_4 \tag{7-53}$$

当甲烷是 C^* 和 H_2 反应的主要产物时，可以得到范围很广泛的碳氢化合物。在目前还没有一个满意的方法以预示反应产物的分布情况。

碳与氢气的反应是经过几个阶段完成的。第一阶段称为热分解或者称煤的挥发，继之有蒸汽相的氢化作用。反应速率通常受来自固体的挥发分释放速率限制。第二阶段是氢气与碳短时间快速作用，因此氢的活化变得越来越小。尔后发展到第三阶段，即低活性氢与剩余碳相互反应的时期。第一阶段与第二阶段在很大程度上可以重叠，特别是快速加热到 1000K 以上的条件下更是这样。

最常用的反应速率公式是

$$r=ap_{H_2}^2/（1+bp_{H_2}） \tag{7-54}$$

式中　a，b——分别为系数。

方程（7-54）意味着随着氢气分压力的增加，反应级数从 2 到 1 变化，也确实已经观察到了这种反应级数的情况。

有实验研究发现，粒径在 1500～2500μm 的炭，在温度为 923～1143K 范围内，氢气压力范围是 500～4000kPa 之间时，被氢气化的速率可以用下面的一级反应方程给予很好的表示

$$\bar{r}=k_m p_{H_2} \tag{7-55}$$

式中　$k_m=0.035\exp（-17900/T）$，其中还作了反应物仅是甲烷的简化。

7.3　碳球的燃烧速度

通过前面的分析，已经知道，煤的燃烧速度主要取决于焦炭的燃烧速度，焦炭燃烧时存在着上述多种化学反应过程，真正从机理上定量确定这些化学反应过程目前尚无法实现。何况，对某些反应由于反应前后分子数目的变化而出现斯蒂芬流，在碳的表面产生的 CO 又会在碳球附近空间燃烧



$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad (7\text{-}56)$$

对任何反应，原则上均可写出其**质量守恒**方程式和**能量守恒方程式**。如果以注脚 i 代表某反应组分，则

$$-4\pi r^2 D_i\rho_m \frac{dc_i}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_i + \int_{r_S}^{r} 4\pi r^2 \overline{w_i} dr + 4\pi r_S^2 k_i c_{iS} = 0 \qquad (7\text{-}57)$$

扩散进来的物质 i + 斯蒂芬流带动物质 i + 空间反应的物质 i + 表面反应物质 $i=0$。

即

$$-4\pi r^2 \lambda_m \frac{dT}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_p (T - T_S) - \int_{r_S}^{r} 4\pi r^2 \overline{w_i} Q_{net}^i dr - 4\pi r_S^2 Q_{net}^i K_i c_{iS} = 0 \qquad (7\text{-}58)$$

式中　下标 i，m，S——分别表示组分 i、混合物 m 及在碳球表面的参数；

D，ρ，λ，c，Q_{net}——分别表示扩散系数、密度、热导率、浓度及低位发热量；

v——斯蒂芬流速度；

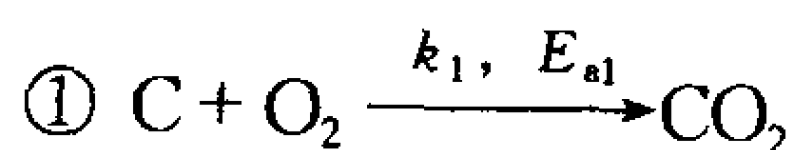
$\overline{w_i}$——组分 i 在空间的气相反应速度；

k_i——在碳球表面上的 i 组分反应速度常数，用式（7-30）的阿累尼乌斯定律来表示。

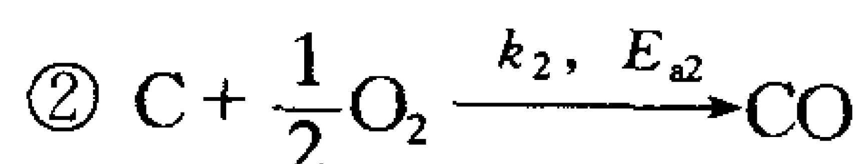
正如上述，目前碳的反应机理尚未完全清楚，而且又有表面反应，又有空间反应，因此方程式（7-57）和式（7-58）目前只可能数值求解，并且是十分复杂的，但已经建立了一些简单的分析求解模型，在本节和下一节中介绍，本节中主要介绍两个考虑仅有一次反应的模型。

7.3.1　温度较低或颗粒很小（可略去）时空间气相反应的情况

此时令 $\overline{w_i} \approx 0$，而仅存在下列三种碳表面反应。



① $C + O_2 \xrightarrow{k_1,\ E_{a1}} CO_2$



② $C + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{k_2,\ E_{a2}} CO$



③ $C + CO_2 \xrightarrow{k_3,\ E_{a3}} 2CO$

至于$\frac{CO}{CO_2}$比例以及相当消耗氧的化学计量数通常由实验确定，在缺少数据时，可用（7-43）来计算，这样对上述三反应的任意组分 i 的质量守恒方程

$$-4\pi r^2 D_i\rho_m \frac{dc_i}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_i + 4\pi r_S^2 k_i c_{iS} = 0 \tag{7-59}$$

设 $g_i = \frac{dG_i}{d\tau}$代表参加反应 i 组分的质量流，其单位为 kg/（m^2·s）。则这里总共有三种气体成分的质量流：g_{O_2}、g_{CO_2}、g_{CO}，所以碳表面上参加反应的各气体成分以物质的量表示的质量流总代数和就是斯蒂芬流。如代数和为正，则表示向外流，为负值则向内流动，根据化学反应计量数配比关系可以确定

对反应①：$-\frac{1}{32}\ (g_{O_2,s})_1 = \frac{1}{44}\ (g_{CO_2,s})_1$

对反应②：$-\frac{1}{32}\ (g_{O_2,s})_2 = \frac{1}{2\times 28}\ (g_{CO,s})_2$

对反应③：$-\frac{1}{44}\ (g_{CO_2,s})_3 = \frac{1}{2\times 28}\ (g_{CO,s})_3$

碳表面上各成分的质量流之间有如下关系

由①、②反应式得氧消耗量

$$\frac{1}{32}g_{O_2,s} = \frac{1}{32}\ (g_{O_2,s})_1 + \frac{1}{32}\ (g_{O_2,s})_2 = \frac{1}{32}\ (g_{O_2,s})_1 - \frac{1}{2\times 28}\ (g_{CO_2,s})_2 \tag{7-60}$$

由②、③反应式得 CO 生成量

$$\frac{1}{28}g_{CO,s} = \frac{1}{28}\ (g_{CO,s})_2 + \frac{1}{28}\ (g_{CO,s})_3 \tag{7-61}$$

由①、③反应式得 CO_2 生成量

$$\frac{1}{44}g_{CO_2,s} = \frac{1}{44}\ (g_{CO_2,s})_1 + \frac{1}{44}\ (g_{CO_2,s})_3 = -\frac{1}{32}\ (g_{O_2,s})_1 - \frac{1}{2\times 28}\ (g_{CO_2,s})_2 \tag{7-62}$$

各组分以物质的量表示的质量流总和即为斯蒂芬流

$$\frac{1}{32}g_{O_2,s} + \frac{1}{28}g_{CO,s} + \frac{1}{44}g_{CO_2,s} = \frac{1}{2\times 28}\ (g_{CO,s})_2 + \frac{1}{2\times 28}\ (g_{CO,s})_3 = \frac{1}{2}\times\frac{1}{28}g_{CO,s} \tag{7-63}$$

若从碳表面产生的斯蒂芬流流速为 v_S，混合气体的平均分子质量为 m（通常可近似取为空气，$m = 28$），则

$$\frac{1}{m}v_S\rho_m = \frac{1}{32}g_{O_2,s} + \frac{1}{28}g_{CO,s} + \frac{1}{44}g_{CO,s} = \frac{1}{2}\times\frac{1}{28}g_{CO,s}$$

或

$$v_S\rho_m = \frac{1}{2}\times\frac{1}{28}g_{CO,s} \tag{7-64}$$

因为 $m=28$，故可近似认为

$$v_S\rho_m \approx \frac{1}{2} g_{CO,S} \tag{7-65}$$

由于不存在空间反应。因此在任何半径上的总质量流均应相等

$$4\pi r^2 v\rho_m = 4\pi r_S^2 v_S \rho_m = \frac{1}{2} 4\pi r_S^2 g_{CO,S} \tag{7-66}$$

以上分析表明，向外扩散的 CO_2 量 $4\pi r_S^2 g_{CO_2,S}$正好在分子数上等于相应的流入氧量。因为每形成一个 CO_2 分子，正好用去一个 O_2 分子。所以这部分反应不会因化学反应而引起斯蒂芬流，但碳表面上每产生一个 CO 分子只用去$\frac{1}{2}$个 O_2 分子，所以碳表面上产生 $4\pi r_S^2 g_{CO,S}$时，就会向外界流出$\frac{1}{2}\times 4\pi r_S^2 \frac{m}{28} g_{CO,S}$的质量流，其数量就等于浓度为 c_{CO}、c_{CO_2}、c_{O_2}混合气体的斯蒂芬流。

现在具体写出 CO 的质量守恒方程，考虑 CO 与反应②、③有关，在碳表面生成 CO 的反应率是

$$4\pi r_S^2 g_{CO,S} = 4\pi r_S^2 \frac{2\times 28}{32} K_2 c_{CO_2,S} + 4\pi r_S^2 \frac{2\times 28}{44} K_3 c_{CO_2,S} \tag{7-67}$$

把之代入式（7-59）

$$-4\pi r^2 D_{CO}\rho_m \frac{dc_{CO}}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_{CO} = 4\pi r_S^2 \frac{2\times 28}{32} K_2 c_{O_2,S} + 4\pi r_S^2 \frac{2\times 28}{44} K_2 c_{CO_2,S} \tag{7-68}$$

并把式（7-66）代入，得 CO 的传质方程为

$$-4\pi r^2 D_{CO}\rho_m \frac{dc_{CO}}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_{CO} = 2\times 4\pi r^2 v\rho_m \tag{7-69}$$

假设各种气体在烟气中的扩散系数相差不远，即 $D_{CO_2}\approx D_{O_2}\approx D$。则同理可写出 CO_2 的传质方程

$$-4\pi r^2 D\rho_m \frac{dc_{CO_2}}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_{CO_2} = 4\pi r_S^2 g_{CO_2,S} \tag{7-70}$$

O_2 的传质方程

$$-4\pi r^2 D\rho_m \frac{dc_{O_2}}{dr} + 4\pi r^2 v\rho_m c_{CO_2} = 4\pi r_S^2 g_{O_2,S} \tag{7-71}$$

如果知道 CO 的分布规律，即可由式（7-69）确定碳球燃烧时斯蒂芬流的速度

$$v = \frac{D}{2-c_{CO}} \frac{dc_{CO}}{dr} \tag{7-72}$$

在表面处的速度为

$$v_S = -\frac{D}{2-c_{CO,S}}\left(\frac{dc_{CO}}{dr}\right)_S \tag{7-73}$$

可见，和液体有明显不同，油滴蒸发时其斯蒂芬流就等于油滴的蒸发量，而碳球燃烧只有产生 CO 时才出现式（7-73）的斯蒂芬流。

设 G 为任何半径球面上混合气体的总质量流，并考虑到式（7-66）

$$G = 4\pi r^2 v\rho_m = 4\pi r_S^2 v_S \rho_m = \frac{1}{2} 4\pi r_S^2 g_{CO,S} = \frac{1}{2} G_{CO} \tag{7-74}$$

代入（7-73）积分，当碳球和周围气体有相对运动时，类似液滴燃烧，引入折算薄膜半径 r_{sup} 的概念，即积分限由 r_S 至 r_{sup}，当碳球在静止气流中反应时，$r_{sup} \to \infty$

$$\int_{r_S}^{r_{sup}} G \frac{1}{4\pi D\rho_m} \frac{dr}{r^2} = -\int_{c_{CO,S}}^{0} \frac{dc_{CO}}{2 - c_{CO}}$$

即 $$\frac{1}{2} G_{CO} = G = 4\pi D\rho_m \frac{1}{\dfrac{1}{r_S} - \dfrac{1}{r_{sup}}} \ln \frac{2}{2 - c_{CO,S}} = 4\pi D\rho_m \frac{1}{\dfrac{1}{r_S} - \dfrac{1}{r_{sup}}} \ln \left(1 + \frac{\dfrac{c_{CO,S}}{2}}{1 - \dfrac{c_{CO,S}}{2}} \right) \tag{7-75}$$

另外，在碳球表面上 $r = r_s$ 可以写出组分的反应速率式

$$g_{CO,S} = \frac{2\times 28}{32} K_2 \rho_m c_{O_2,S} + \frac{2\times 28}{44} K_3 \rho_m c_{O_2,S} = \frac{G_{CO}}{4\pi r_S^2} \tag{7-76}$$

$$g_{CO_2,S} = \frac{44}{32} K_1 \rho_m c_{O_2,S} - K_3 c_{CO_2,S} \rho_m \tag{7-77}$$

$$g_{O_2,S} = -K_1 \rho_m c_{O_2,S} - K_2 \rho_m c_{O_2,S} \tag{7-78}$$

通常碳球表面温度 T_S 可用能量平衡方程求出，这样，可根据阿累尼乌斯定律确定 k_1、k_2、k_3 值。现在六个方程式式（7-69）、式（7-70）、式（7-71）、式（7-76）、式（7-77）、式（7-78）。可以解出六个未知数：c_{CO}，c_{CO_2}，c_{O_2}，$g_{O_2,S}$，$g_{CO,S}$，$g_{CO_2,S}$。这样单位碳球表面比燃烧速度 K_S^C 为

$$K_S^C = \frac{12}{32} k_1 \rho_m c_{O_2,S} + \frac{2\times 12}{32} k_2 \rho_m c_{O_2,S} + \frac{12}{44} k_3 \rho_m c_{CO_2,S} \tag{7-79}$$

亦可用碳球表面反应物的流出量 $g_{CO_2,S}$、$g_{CO,S}$来表示：

$$K_S^C = \frac{12}{28} g_{CO,S} - \frac{12}{44} g_{CO_2,S} \tag{7-80}$$

碳球的总燃烧速度为 $$G_C = 4\pi r_S^2 K_C^S \tag{7-81}$$

由此可见，即使不考虑空间反应的碳球燃烧速度计算也是比较复杂的。

7.3.2 碳球在高温下的扩散燃烧情况

根据动力扩散燃烧理论，在较高炉温下，碳球表面和附近空间的化学反应

速率都很快，温度对碳球的燃烧速率的影响较弱，碳球燃烧速率主要由扩散到碳表面的氧量来决定，为使问题简化起见，认为此时的反应主要是：① $C+O_2\rightarrow CO_2$ 和② $C+\frac{1}{2}O_2\rightarrow CO$ 反应，而在碳球周围没有空间气相反应发生，以氧的消耗量写出的质量守恒方程为

$$4\pi r^2 g_{O_2}=4\pi r^2 D\rho_m\left(\frac{dc_{O_2}}{dr}\right)-4\pi r^2 f g_{O_2} c_{O_2} \tag{7-82}$$

及

$$f=g_{C,s}/g_{O_2,s} \tag{7-83}$$

和

$$4\pi r^2 g_{O_2}=4\pi r_s^2 g_{O_2,s}=G_{O_2}=\frac{G_C}{f} \tag{7-84}$$

即

$$G_C\left(c_{O_2}+\frac{1}{f}\right)=4\pi r^2 D\rho_m\left(\frac{dc_{O_2}}{dr}\right)$$

或

$$G_C\frac{1}{4\pi D\rho_m}\frac{dr}{r^2}=\frac{dc_{O_2}}{c_{O_2}+\frac{1}{f}}$$

当 $r\rightarrow\infty$，时，$c_{O_2}=c_{O_2,\infty}$，例如对纯氧，$c_{O_2,\infty}=1$，对空气 $c_{O_2,\infty}=0.232$ 积分可得

$$\ln\left(\frac{c_{O_2}+\frac{1}{f}}{c_{O_2,\infty}+\frac{1}{f}}\right)=-\frac{G_C}{4\pi D\rho_m}\frac{1}{r} \tag{7-85}$$

可见氧浓度在碳球表面是按指数规律变化：

当 $r=r_s$，$c_{O_2}=c_{O_2,s}$时，有

$$g_C=\frac{G_C}{4\pi r_s^2}=\frac{D\rho_m}{r_s}\ln\left(\frac{c_{O_2,\infty}+\frac{1}{f}}{c_{O_2,s}+\frac{1}{f}}\right) \tag{7-86}$$

$c_{O_2,s}$的确定是比较复杂的，为了简化，设化学反应速度大于 O_2 扩散速度，此时在足够高温下，可认为 $c_{O_2,s}\rightarrow 0$。此时

$$g_C=\frac{D\rho_m}{r_s}=\ln\left(\frac{c_{O_2,\infty}+\frac{1}{f}}{c_{O_2,s}+\frac{1}{f}}\right)=\frac{4\pi D\rho_m}{r_s}\ln\ (1+fc_{O_2,\infty})\ =\frac{D\rho_m}{r_s}\ln\ (1+B) \tag{7-87}$$

式中　B——碳燃烧中氢的传质数

$$B=c_{O_2,\infty} \tag{7-88}$$

碳球燃烧时通常 $B\approx 0.12$，在空气中相应 $f=0.52$。即相应反应产生$\frac{CO_2}{CO}$

≈1的情况。

把式（7-87）代入式（7-85），得氧浓度在空间的分布规律。

$$c_{O_2}=\frac{(B+1)^{\left(1-\frac{r_S}{r}\right)}-1}{f} \tag{7-89}$$

假定碳球含灰甚少，在燃烧过程中直径不断减少，则有

$$g_C=-\rho_C\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\pi}{6}d_S^3\right)=\frac{D\rho_m}{r_S}\ln(1+B) \tag{7-90}$$

积分可得碳球完全燃烧所需时间

$$\tau_0=\frac{\rho_C d_S^2}{8\rho_m D\ln(1+B)} \tag{7-91}$$

可见，在简单的扩散燃烧情况下，碳球燃烧时间与直径仍近似成平方关系。因为碳球的 B 值远远小于液体燃料，因此碳球的燃烧速度和时间均长得多。对于直径为 1μm 的碳球，应用以上公式计算，其结果列于表 7-5，计算时 $\rho_m D$ 取为 5×10^{-5}kg/（m·s）。比较实测值和计算值表明，在数量级上还是相符的，对于不同直径的碳球，乘上比例系数 d_S^2（μm^2）即可确定燃烧时间，碳球均约比液滴燃烧时间长 10 多倍。

表 7-5 直径为 1μm 碳球的燃烧时间计算表

碳球反应式	碳球密度 kg/m³	f	B（在氧中）	B（在氢中）	1μm 碳球燃烧时间/$\times10^{-3}$s		
					计算值		实验值
					在 O_2 中	在空气中	在空气中
$C+\frac{1}{2}O_2\rightarrow CO$	1500	0.75	0.75	0.174	0.67	2.28	1.98
$C+O_2\rightarrow CO_2$	1500	0.375	0.375	0.087	1.16	4.16	/

为了求得在碳球附近温度的分布规律，可求解能量方程（7-58），不考虑空间反应时

$$4\pi r^2\lambda_m\frac{dT}{dr}+4\pi r_S^2\varepsilon\sigma(T_S^4-T_0^4)-4\pi r_S^2 g_{C,S}c_pT=-4\pi r_S^2 g_{C,S}Q_{net} \tag{7-92a}$$

导热 + 辐射 − 反应物带走 = 反应产热值 (7-92b)

为了便于积分，通常略去辐射项（有时这和实际有相当大的误差），即

$$4\pi r^2\lambda_m\frac{dT}{dr}-4\pi r_S^2 g_{C,S}c_pT=-4\pi r_S^2 g_{C,S}Q_{net} \tag{7-93}$$

或

$$4\pi r^2\rho_m a_m\frac{d(c_pT-Q_{net})}{dr}-4\pi r_S^2 g_{C,S}(c_pT-Q_{net})=0 \tag{7-94}$$

式中 a_m——离开碳球混合物的热扩散率；

Q_{net}——碳球低位发热值，当 $r\to\infty$，$T\to T_0$（周围介质温度），代入积分可得

$$\ln\left(\frac{c_pT-Q_{net}}{c_pT_0-Q_{net}}\right)=-\frac{g_{C,S}r_S^2}{\rho_m a_m r}$$

和式（7-85）相比可得

$$\frac{c_pT-Q_{net}}{c_pT_0-Q_{net}}=\left(\frac{c_{O_2}+\frac{1}{f}}{c_{O_2,\infty}}\right)^{\frac{D}{a_m}}=\left(\frac{c_{O_2}+\frac{1}{f}}{c_{O_2,\infty}}\right)^{Le} \tag{7-95}$$

由上式可以确定温度的分布，定义路易斯准则 $Le=\frac{a_m}{D}=\frac{\lambda_m}{\rho_m Dc_p}$。当 $Le=1$，把式（7-89）、式（7-88）代入得

$$T=\frac{c_pT_0-Q_{net}}{c_p\ (1+B)^{\frac{1}{3}}}+\frac{Q_{net}}{c_p} \tag{7-96}$$

当 $r=r_S$，即为碳球表面温度 T_S，代入化简得

$$T_S=\frac{c_pT_0+fc_{O_2,\infty}Q_{net}}{c_p\ (fc_{O_2,\infty}+1)} \tag{7-97}$$

当 $T_0=293K$ 的空气，$c_{O_2,\infty}\approx0.232$，若 $C+\frac{1}{2}O_2\to CO$，则 $f=0.75$，$Q_{net}\approx8360kJ/kg$，代入计算可得 $T_S=1303K$。若反应为 $C+O_2\to CO_2$，此时 $f=0.375$，$Q_{net}\approx30514kJ/kg$，则 $T_S=2223K$，当考虑有辐射散热时，T_S 会低得多，由此可见，碳球燃烧与生成物 $\frac{CO}{CO_2}$ 比例有十分密切关系。

7.4　考虑二次反应的碳球燃烧

以上分析仅考虑一次反应 $C+O_2\to CO_2$ 及 $C+\frac{1}{2}O_2\to CO$，碳燃烧过程中实际上还存在着二次反应 $C+CO_2\to 2CO$ 及 $CO+\frac{1}{2}O_2\to CO_2$，而 CO 是在碳球表面附近燃烧，阻碍了氧气向碳球的扩散，因而使碳球燃烧的模型起了很大变化。

7.4.1　考虑二次反应作用的碳球燃烧模型

7.4.1.1　在静止或相对流动速度很低的介质中（$Re<100$）不同温度条件下碳粒表面附近的燃烧

1）当系统温度较低，$T<973K$ 时，氧扩散到碳表面，可能同时产生 CO_2 和 CO，但是在这个温度下，CO 尚未着火，CO_2 和 C 的还原反应几乎还不能进行，

所以二次反应的影响很小。

2）当系统温度较高，$T = 1073 \sim 1473K$ 时，一次反应 CO 和 CO_2 比值随系统温度不同而异，但在这个温度范围内，碳的反应速度还不是很快，周围介质中的 O_2 由于扩散可以达到碳的表面。因此，一次反应所产生的 CO 在离开碳表面后便有可能与扩散进来的 O_2 发生二次反应而变成 CO_2，使 CO 的浓度自碳表面向外界不断下降，并使 CO_2 的浓度在离开碳表面一定距离处达到最大值，如图 7-13 所示。当然在温度较高的情况下（例如接近 1473K 时）。离开碳表面的 CO_2 也可能再扩散到碳表面，发生二次反应，再度被还原成 CO，但是，在这个温度下 CO_2 的还原速度很低，其量不大。

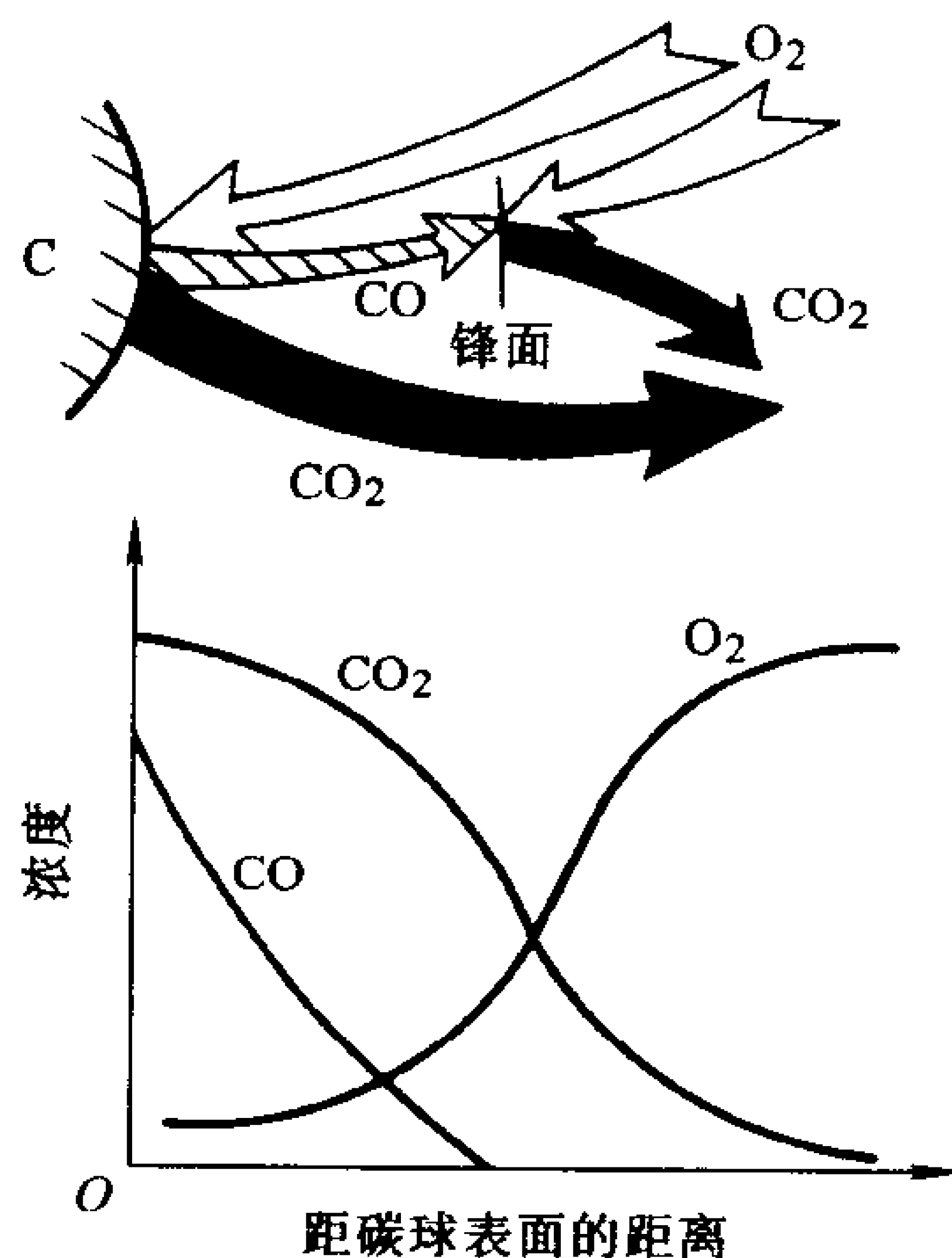


图 7-13 在温度为 1073～1473K 时静止碳粒附近气体浓度的分布

3）当系统温度很高，$T > 1473 \sim 1573K$ 时，即使周围介质中的 O_2 能够扩散到碳的表面，一次反应的产物基本上也只是 CO。实际上，CO 离开碳表面时和周围扩散进来的 O_2 迅速发生二次反应，形成 CO_2，使 CO_2 的浓度在离开碳表面很短距离内便达到最大值。在周围介质中，以及在碳表面上 CO_2 的浓度均较低，由于存在显著的浓度差，所以可以想像 CO_2 自浓度最高的区域同时向碳表面和周围扩散。CO_2 与 C 反应的活化能固然大于 O_2 与 C 反应的活化能，但其在这种高温情况下反应速度已经提高。扩散到碳表面的 CO_2，将迅速和碳表面发生反应，因而在碳表面附近形成大量的 CO 向外扩散，这就使得周围介质中的 O_2，还来不及扩散到碳表面，便在表面附近和 CO 发生反应，迅速地被消耗掉。所以 CO 和 O_2 的浓度在这里急剧地下降。

这样，当系统达到一定温度以后，碳的汽化大体上开始决定于还原反应 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 的进行速度，还原反应本身则从二次反应变成一次反应，如图 7-14 所示。

综观上述分析，碳的汽化与燃烧过程随着温度的上升，不断地发生变化。碳的反应速度与温度的关系，如图 7-15 所示。

在低温时，C 和 O_2 的反应速度较低，不受扩散速度的影响，过程应处在动力工况，如图 7-15 中曲线 Ⅰ 的 AB 段。当温度达到并超过 1273K 时，仍以 $C + O_2$ 的反应为主，反应速度迅速提高，过程速度决定于 O_2 的扩散速度，燃烧反应转入扩散工况，图中曲线 Ⅱ 的 BC 段。此时，可能出现 $C + CO_2$ 的还原反应，但

因温度还不够高，反应速度很低，当温度进一步达到和超过 1573K 以后，一方面由于 O_2 和 CO 在表面附近反应而迅速地消耗掉，使 O_2 不能达到碳表面，因而碳与氧的直接反应基本上停止了；另一方面，由于处在这样高温下，C 和 CO_2 反应已开始显著起来，并且代替了 O_2 与 C 的直接反应，不过此时由于 CO_2 的还原反应活化能较大，过程还只是处在动力工况。至于温度要提高到怎样的水平，CO_2 的还原反应才会自动力工况转入扩散工况，由于实验数据不够，目前还不明确。

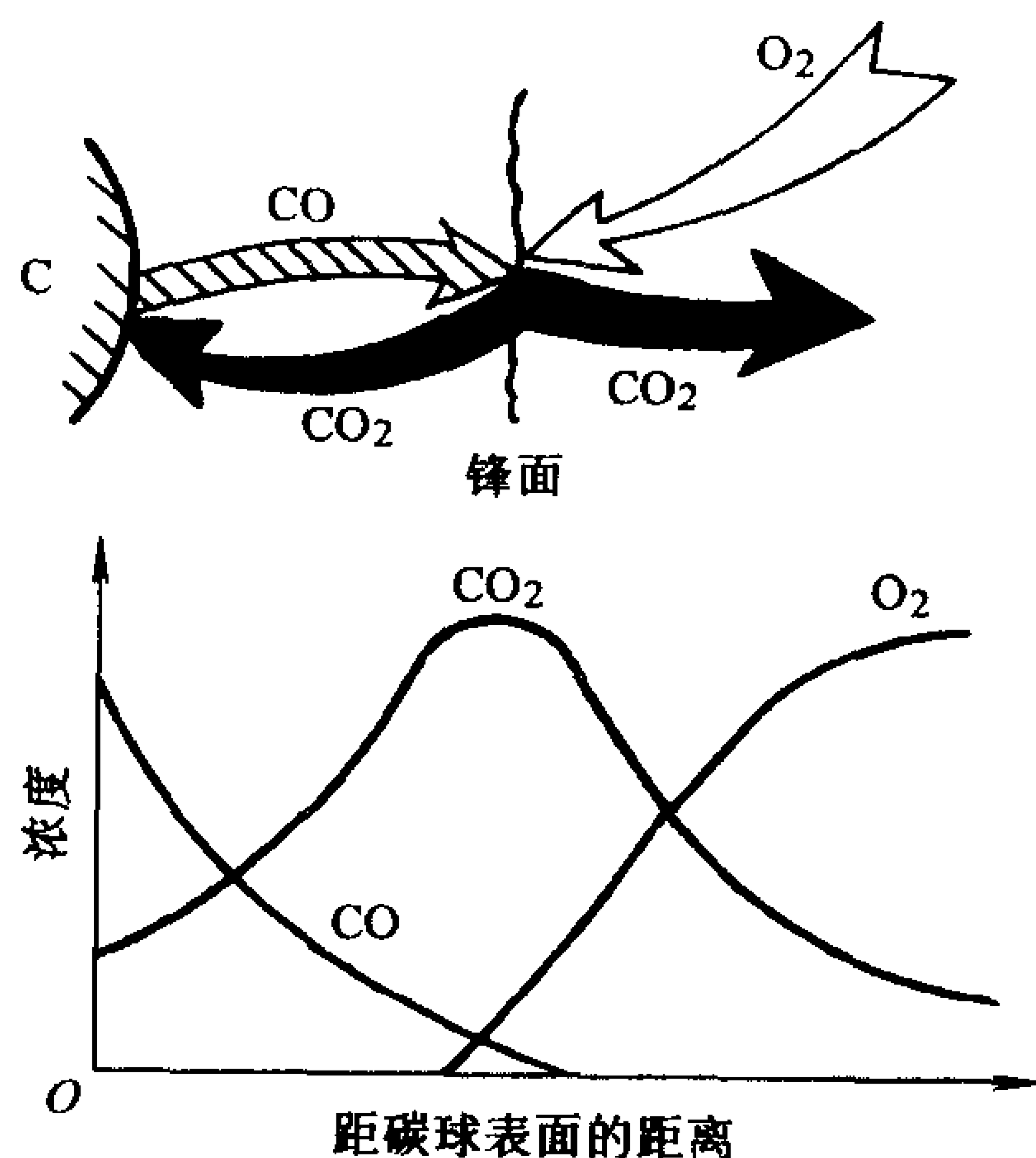


图 7-14　在温度为大于 1473～1573K 时静止碳粒燃烧时表面附近气体浓度的分布

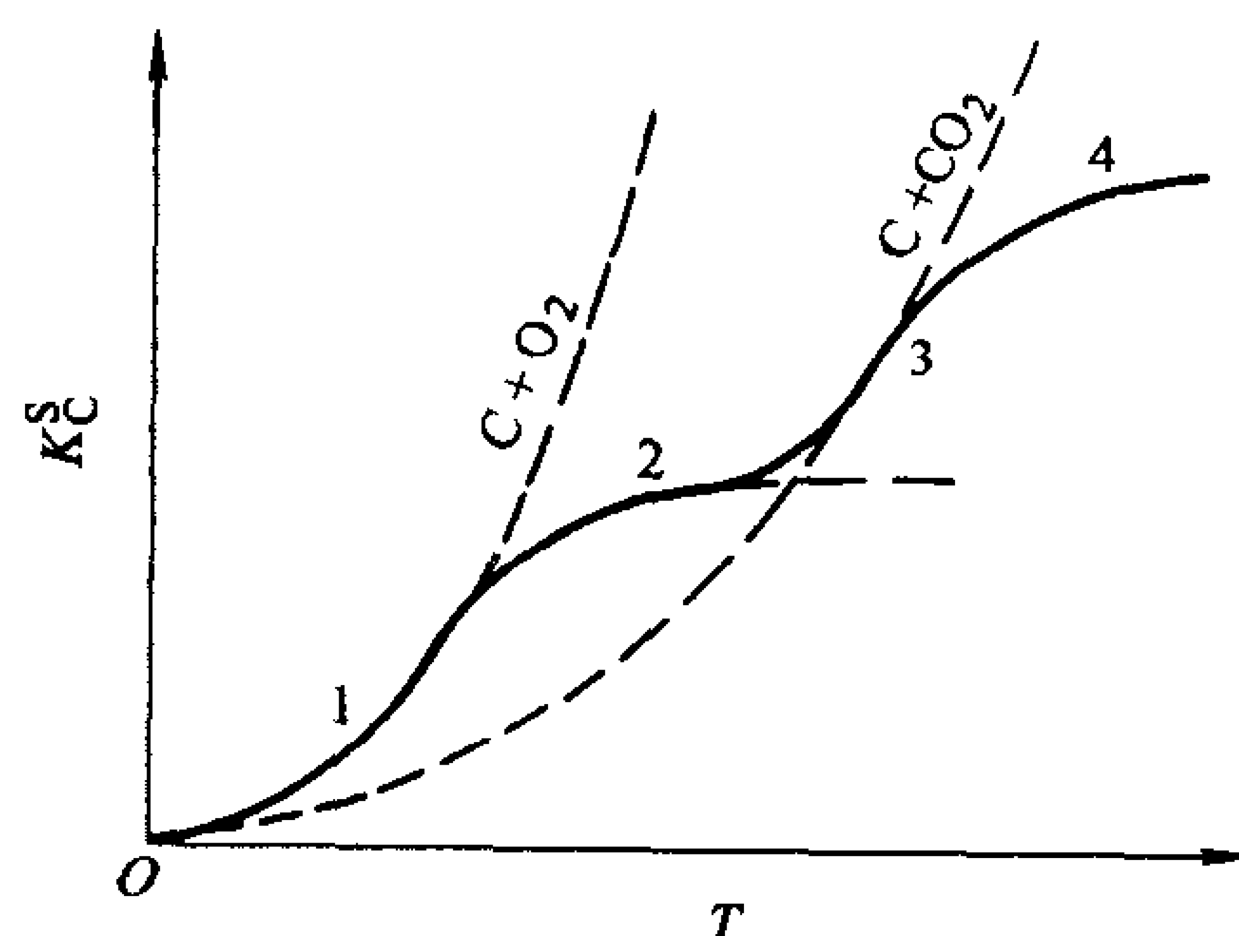


图 7-15　碳粒燃烧工况随温度的变化

如图 7-16 示出了对于无烟煤焦燃烧的实验结果，有力地证明了上述理论分析。从图上可以看到，在 1273K 附近曲线发生第一个转折，在 1573K 附近曲线发生第二个转折，至于第三个转折是否存在，目前尚难肯定。

7.4.1.2　在流动的介质中（$Re>100$）碳表面附近的燃烧

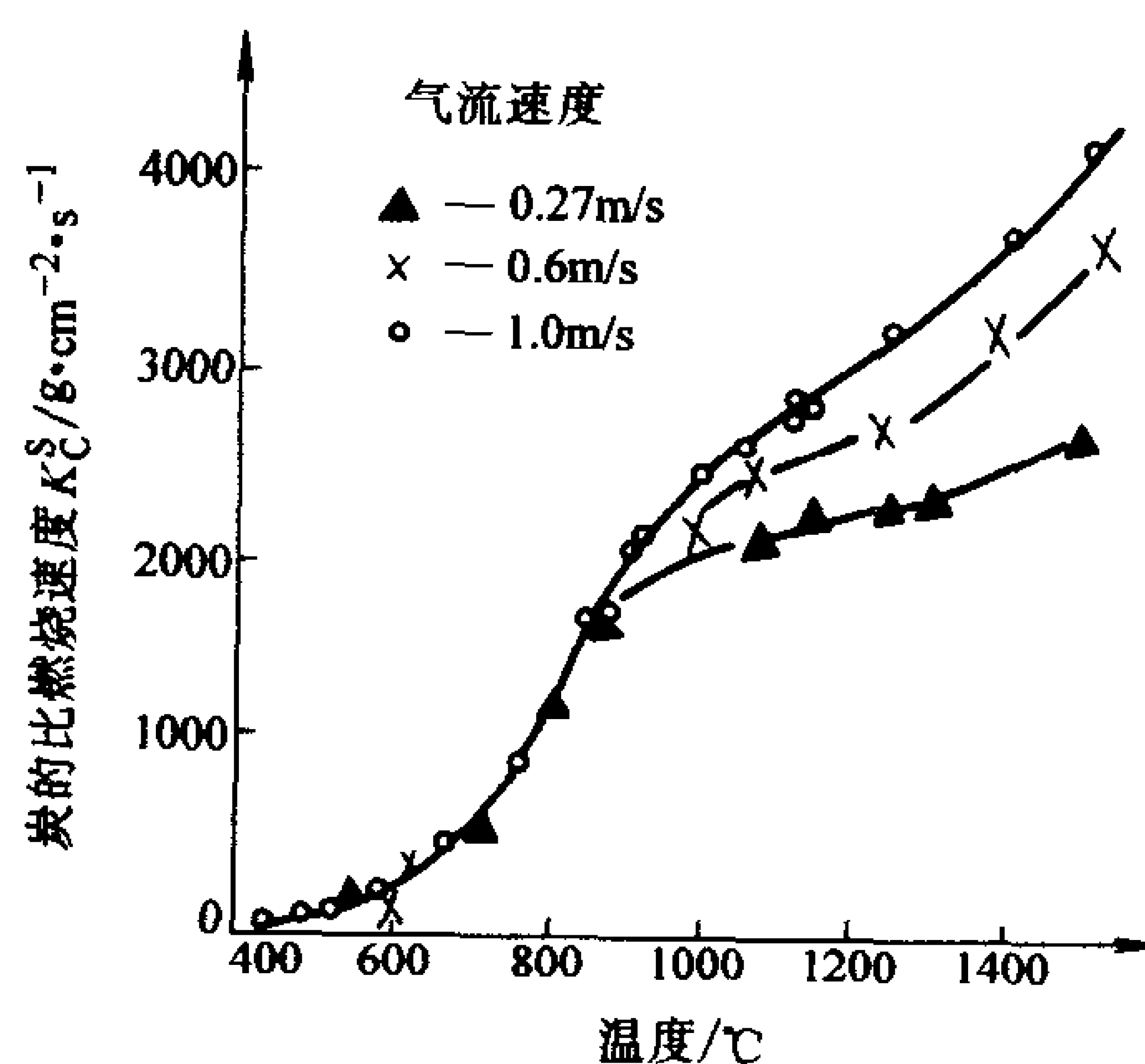


图 7-16　无烟煤碳粒的燃烧

许多学者对球形碳粒燃烧的研究，认为碳粒的燃烧特性与气流的相对速度有很大的关系。当气流速度很低时（$Re<100$），碳粒的燃烧是均匀地在它的四周进行，因此在燃烧过程，碳粒仍然保持原有的球形。从实验可见，当碳粒燃烧时，在它的周围有浅蓝色火焰，表明在碳粒周围有 CO 燃烧的现象。当气

流速度提高时（$Re>100$），燃烧情况将有很大的改变，碳粒周围的燃烧变得极不均匀。碳粒迎着气流的部分反应速度很高，而在它的后面却几乎是不反应的，同时在碳粒的后面拖着很长的蓝色火焰，如图 7-17、图 7-18 所示。这是由于在碳粒正面部分所形成的 CO，来不及烧完便被吹到碳粒后面去和扩散来的 O_2 反应形成 CO_2，而在碳粒后面部分由于被 CO 及 CO_2 所包围，使 O_2 无法扩散进去，因此在碳粒后面部分除了 $CO_2+C\rightarrow 2CO$ 的还原反应外，几乎不存在 $C+O_2$ 的氧化作用，这样燃烧和汽化的结果使碳粒不能保持原来的球形。

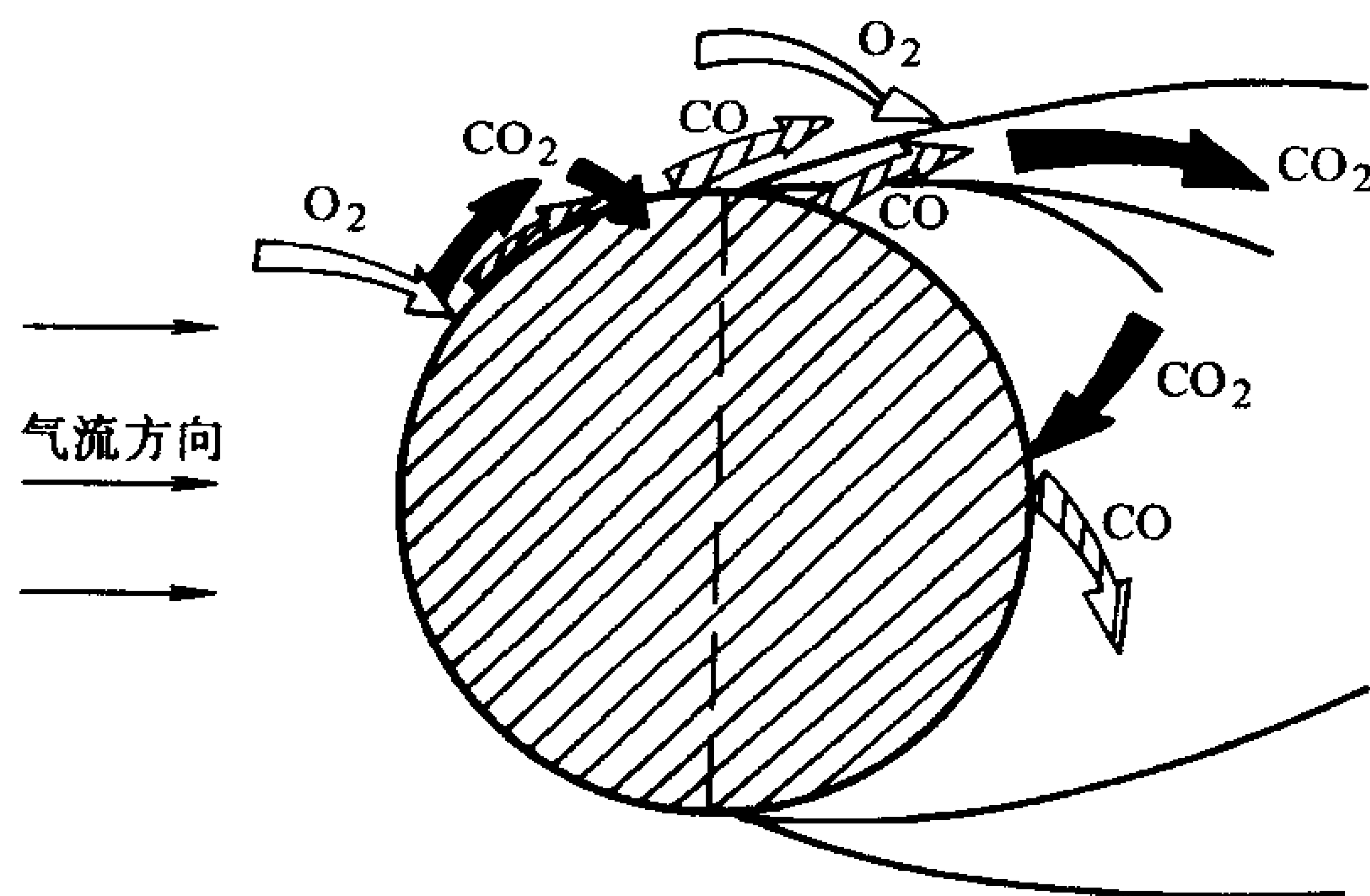


图 7-17　碳粒表面附近的燃烧，$Re>100$，$T=1073K\sim1473K$

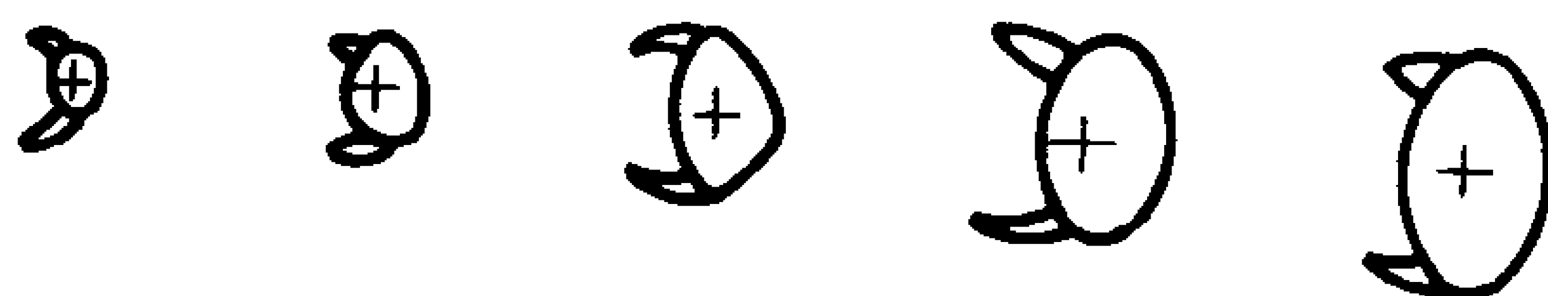


图 7-18　静止的球形大碳粒在速度较大的气流中燃烧

在旋风燃烧室中，煤粒和气流的相对速度虽然很高，但是颗粒较小，而且远不是圆球形，实际上在气流中绕自身作高速旋转（约 $10^4\sim10^5$r/min），所以反应全面均匀地进行着。

7.4.2　有 CO 空间反应时碳球燃烧速率的计算

存在有二次反应时碳球燃烧速率的计算是十分复杂的，考虑到二次反应结果是 CO_2 被 C 还原成 CO，而一次反应本身也会产生 CO，如果已确定所产生 CO 的总数量，则 CO 在碳球附近空间燃烧形成的一个包覆火焰，影响燃烧的产生。这时主要考虑 $CO+\frac{1}{2}O_2\rightarrow CO_2$，产生 CO_2 后又向碳表面扩散被还原成 CO，即 $CO_2+C\rightarrow 2CO$。

按化学计量数配比，假设 $f_C$kg 碳粒和 1kg CO_2 在碳粒表面反应形成（$1+f_C$）kg CO（这里，$f_C=12/44=0.273$），另外 f_{CO}kg CO 和 1kgO_2 反应形成（$1+f_{CO}$）kg CO_2（这里，$f_{CO}=56/32=1.75$）。分别写出 O_2 及 CO_2 的质量守恒微

分方程

$$\frac{d}{dr}\left(4\pi r^2 \rho_m D_{O_2}\frac{dc_{O_2}}{dr}\right) - 4\pi r_s^2 g_{C,s}\frac{dc_{O_2}}{dr} + G_{O_2} = 0 \tag{7-98}$$

$$\frac{d}{dr}\left(4\pi r^2 \rho_m D_{CO_2}\frac{dc_{CO_2}}{dr}\right) - 4\pi r_s^2 g_{C,s}\frac{dc_{CO_2}}{dr} + G_{CO_2} = 0 \tag{7-99}$$

这里，$G_{O_2} = 4\pi r^2 g_{O_2}$，由于 O_2 向碳球表面的扩散过程中，不断和空间的 CO 反应，在碳球表面 $c_{O_2,s} \to 0$，因此氧的消耗和 CO_2 的产生可按化学计量数计算。

$$G_{O_2} = -\frac{G_{CO_2}}{1+f_{CO}} \tag{7-100}$$

设 $D_{O_2} \approx D_{CO_2}$，以 $\frac{1}{1+f_{CO}}$ 乘以式（7-99）并和式（7-98）相加，可得

$$\frac{d}{dr}\left(4\pi r^2 \rho_m D\frac{d\bar{c}}{dr} - 4\pi r_s^2 g_{C,s}\bar{c}\right) = 0 \tag{7-101}$$

式中

$$\bar{c} = \frac{c_{O_2} + c_{CO_2}}{1+f_{CO}} \tag{7-102}$$

积分式（7-101）

$$4\pi r^2 \rho_m D\frac{d\bar{c}}{dr} - 4\pi r_s^2 g_{C,s}\bar{c} = C \tag{7-103}$$

很明显，由于 O_2 在向碳球表面扩散时被直接和间接（即被 CO 和 CO_2 + C 所形成的 CO）消耗去。故上式右边的常数即为 O_2 的总消耗速度 G_{O_2}。由式（7-100）$-G_{O_2} = \frac{G_{CO_2}}{1+f_{CO}}$，而 1kg CO_2 消耗 $f_C$kg 碳，即

$$G_{CO_2} = \frac{G_C}{f_C} \tag{7-104}$$

所以

$$-G_{O_2} = \frac{G_C}{f_C\ (1+f_{CO})} = \frac{4\pi r_s^2 g_{C,s}}{f_C\ (1+f_{CO})} \tag{7-105}$$

代入式（7-103）

$$4\pi r^2 \rho_m D\frac{d\bar{c}}{dr} - 4\pi r_s^2 g_{C,s}\bar{c} = \frac{4\pi r_s^2 g_{C,s}}{f_c(1+f_{CO})} \tag{7-106}$$

由 r 至∞积分上式，当 $r=\infty$，$c_{O_2} = c_{O_{2,\infty}}$ $c_{CO_2} = c_{CO_{2,\infty}} = 0$，得

$$\ln\frac{\bar{c} + \frac{1}{f_C(1+f_{CO})}}{c_{O_{2,\infty}} + \frac{1}{f_C(1+f_{CO})}} = \frac{r_s^2 g_{C,s}}{\rho_m D r} \tag{7-107}$$

当 $r=r_S$，$c_{O_2,S}=c_{CO_2,S}=\bar{c}_S=0$，此时碳球的燃烧速率为

$$g_{C,S}=\frac{\rho_m D}{r_S}\ln[c_{O_2,\infty}f_C(1+f_{CO})+1] \tag{7-108}$$

和式（7-88）不同，此时的传质系数

$$\overline{B}=f_C(1+f_{CO})c_{O_2,\infty} \tag{7-109}$$

类似于式（7-91），可得出有空间反应时碳球燃烧时间为

$$\tau_0=\frac{\rho_c d_S^2}{8\rho_m D\ln[1+f_C(1+f_{CO})c_{O_2,\infty}]} \tag{7-110}$$

把 f_C、f_{CO}值代入，此时 $\overline{B}=0.75c_{O_2,\infty}$，实质上用这个方法计算 τ_0 和碳球直接燃烧成 CO 时的时间一样，因为本方法是氧的总消耗量来计算。

7.5 多孔性碳球的燃烧

7.5.1 内部反应对碳粒燃烧的影响

在前两节中所述的碳粒燃烧速率是假定化学反应在碳粒表面上进行的情况下来讨论的，这种情况只是对于碳粒表面是平滑的，而且反应气体不能透入内部时，才算是真正的“表面燃烧”(即外部燃烧)。

实际上，一切多相反应不仅在外表面进行，而且在物质内部进行。碳是多孔性物质，碳的燃烧和汽化，在一定的温度条件下在碳粒表面上进行，同时随着反应气体向孔隙内部渗透扩散，反应过程也扩展到碳粒内部。

据估计，木炭内部反应表面积 $S_i=57\sim114\text{cm}^2/\text{cm}^3$，电极炭的为 $S_i=70\sim500\text{cm}^2/\text{cm}^3$，无烟煤的为 $S_i=100\text{cm}^2/\text{cm}^3$，天然煤的内部反应表面是很小的，但焦炭则有很大的内部反应面，这些资料可以说明表面对反应的影响是不可忽视的。

当内部反应重要时，其定量细节大大依赖于颗粒大小和反应性条件，但其定性模式却具有共通性，这种模式即是关于多孔固体反应的“三区”概念。

低温下当反应相对较慢时，反应气体扩散进多孔固体内部的速度比反应中能消耗的气体的速度快，扩散和消耗呈平衡时，反应气体已扩散到固体中心，并以一定数量遍布在固体内，即为Ⅰ区。

随着温度上升，消耗速度超过扩散速度，扩散到多孔固体内部的气体在一个反应区域内全部被消耗掉而未能贯穿到中心，留下一个未反应的内芯重新达到平衡，即为Ⅱ区。

温度再高上去，反应退缩至固体外表面（Ⅲ区)，此时扩散到固体内部的气

体很少，反应速度受边界层扩散速度控制。

在引入内扩散详细动力学之前，首先来研究一下在两平行平面间厚度为 ξ 的物体的内部反应过程，如图 7-19 所示。令 D_i 多孔性物质内部扩散系数，S_i—物质单位体积内部孔隙反应表面积，k—反应速度常数（对内、外表面相同）。

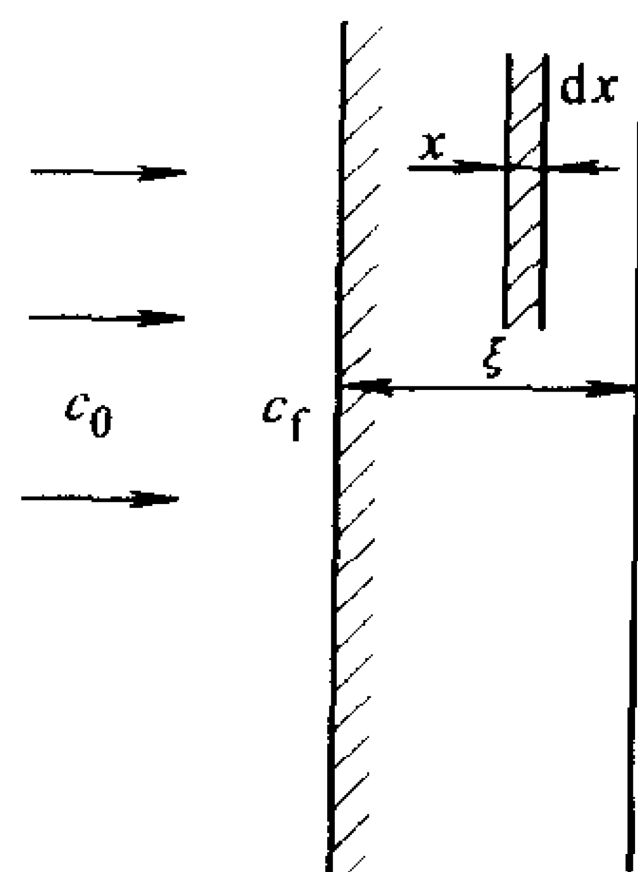


图 7-19　两平行平面间厚度为 ξ 的物体的内部反应过程

在物体内部厚为 dx 的单元层中，进出该层的气体物质的量之差为

$$D_i\frac{dc}{dx}-D_i\frac{d}{dx}\left(c+\frac{dc}{dx}dx\right)=-D_i\frac{d^2c}{dx^2}dx \quad (7\text{-}111)$$

在这单元层中反应进行的速度 S_i 及 c 成正比，相应地被化学反应的消耗的物质的量为 kS_icdx，在稳定情况下扩散气流之差等于化学反应的物质的量，则得在多孔性物质内进行化学反应的分子扩散微分方程

$$-D_i\frac{d^2c}{dx^2}=kS_ic \quad (7\text{-}112)$$

边界条件：

1）$x=0$；$c=c_f$；

2）$x=\xi$，$\frac{dc}{dx}=0$

积分式（7-12），得料层中反应气体浓度的分布规律，如图 7-20 所示，有

$$c=c_f\left(\frac{e^{-x/\varepsilon_0}}{1+e^{-2\xi/\varepsilon_0}}+\frac{e^{-x/\varepsilon_0}}{1+e^{2\xi/\varepsilon_0}}\right) \quad (7\text{-}113)$$

对于无限厚度，第二边界条件改为

$$x=\infty,\quad \frac{dc}{dx}=0$$

积分之，得

$$c=c_fe^{\frac{-x}{\varepsilon_0}}$$

式中　$\varepsilon_0=\sqrt{\dfrac{D_i}{kS_ic}}$——有效反应深度。

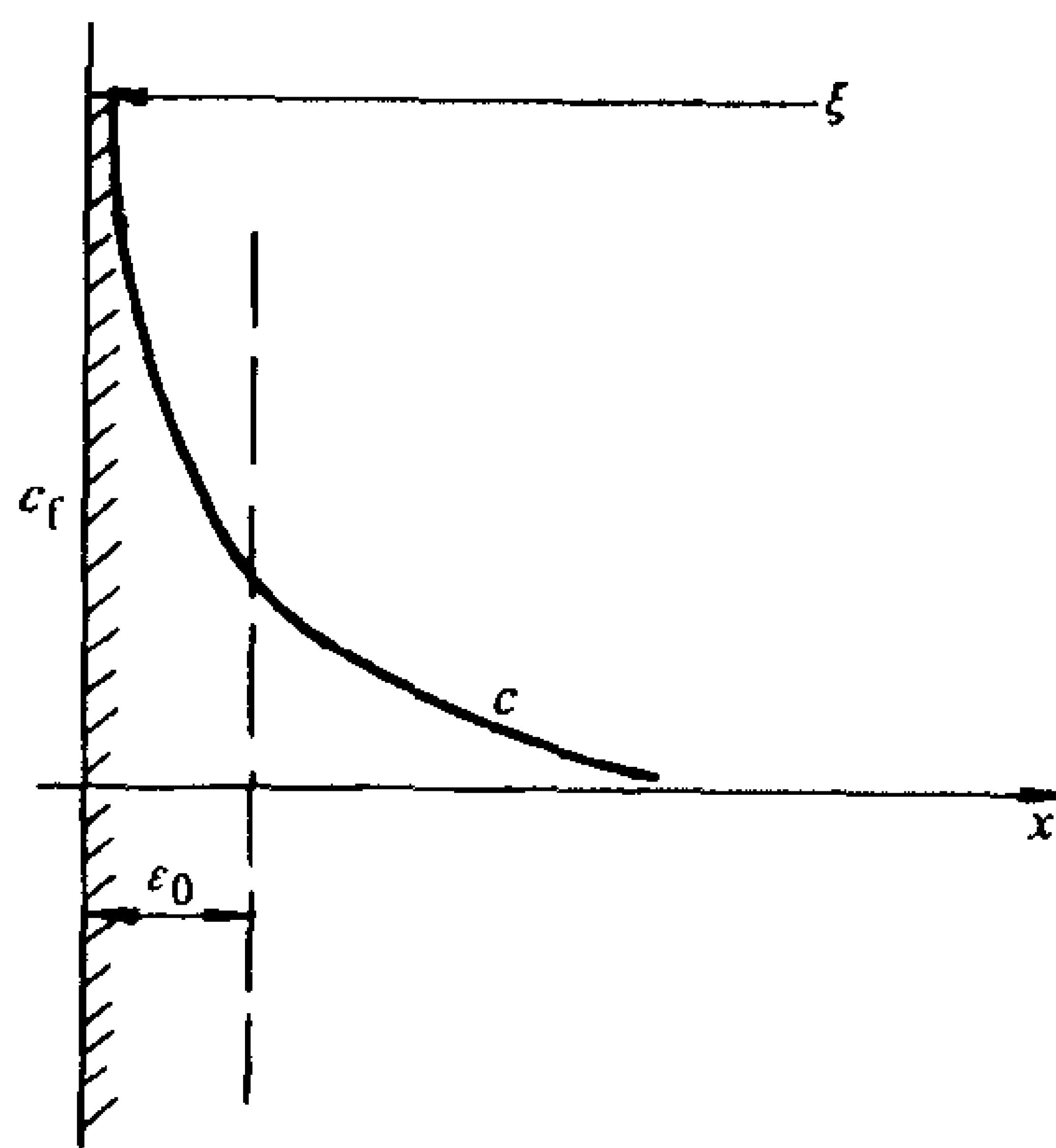


图 7-20　料层中反应气体浓度的分布规律

把总的反应速度，从 $x=0$ 至 $x=\xi$ 整个厚度加以积分，则可看成等于在浓度 c_f（壁面浓度）相应深度 ε 下的反应速度，亦即

$$kS_i\varepsilon c_f = \int_0^{\xi} kS_i c\,\mathrm{d}x$$

当 ξ/ε_0 很小，亦即板很薄时

$$\varepsilon = \xi$$

此时，可以认为全部体积都参与一样的反应

当$\dfrac{\xi}{\varepsilon_0}$很大，亦即板较厚时

$$\varepsilon = \varepsilon_0 = \sqrt{\frac{D_i}{kS_i}} \tag{7-114}$$

此时，反应只在表面附近进行，其有效深度为 ε_0。

从式（7-114）可以看出，对于给定的 D_i 值：

1）温度愈低，亦即反应速度常数愈小，反应慢，单位体积反应表面愈小，则 ε_0 值愈大，反应渗透愈深；

2）反之，温度愈高，亦即 K 愈大，和单位体积内部反应表面积亦愈大，反应进行得较快，ε_0 就愈小，反应集中到外表面上进行，所以反应渗透的深度，决定于内部扩散速度与空隙表面上的化学反应速度之比。

在这种情况下，总的有效反应表面积成为一个变数。因为计算总的有效反应表面积是非常困难的，因此，通常把这种燃烧过程，当作是一种纯粹的表面燃烧过程，其所产生的总效应，也认为是纯动力因素所引起的。但是，若用同样方法来解释内部燃烧过程，应用阿累尼乌斯定律就必定得出一些“似是而非”的活化能的数值。

对于 n 级反应，通过外表面深入到内部的反应物质扩散流从理论上可以推导得到

$$g_i = -D_i\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \sqrt{\frac{2}{n+1}D_iS_ikc_f^{n+1}} \tag{7-115}$$

扩散流的速度是物体内部进行的总反应速度，例如，对 O_2 的消耗速度

$$g_{O_2,s} = k(1+\varepsilon S_i)c_{O_2,s} \tag{7-116}$$

当温度较低或内部反应表面较大时，即 $\varepsilon S_i \approx \varepsilon_0 S_i \gg 1$ 此时

$$g_{O_2,s} \approx k\varepsilon_0 S_i = kS_i\sqrt{\frac{D_i}{kS_i}} = (DS_ik)^{1/2} \propto \exp(-E_a/2RT) \tag{7-117}$$

由此可知

1）内部反应的表观级数，一般讲，不同于该反应的级数，而为$\dfrac{n+1}{2}$级，但对于一级反应（$n=1$），总反应的表观级数则仍为一级，此时内部反应不影响反应的级数。

2）在内部反应情况下，反应速度常数 $k=k_0e^{-E_a/RT}$放在根号之中，表明内部反应的**表现活化能**（把内部反应当作表面燃烧来处理时观察得到的活化能），为

$$E_b = \frac{E_a}{2} \tag{7-118}$$

必须注意，上述反应速度不是过程的总速度，而只是物体内部的反应速度。

7.5.2　总的表观反应速度常数

从外界进入的反应物质，其总的扩散流 G 等于单位时间内在外表面和表面起反应的全部物质的量，换言之，总的扩散流等于全部反应速度。（相对于单位外表面积一级反应而言。）

$$g = D\frac{dc}{dx} = kc_f + D_i\frac{dc}{dx}(x=0, c=c_f) \tag{7-119}$$

式中　右侧第一项——表示外表面上反应速度；

　　右侧第二项——表示往内部渗透的反应物质扩散流；

　　　注脚 i——表示内部。

引用有效反应深度 ε 来表示，则 D_i

$$D_i\frac{dc}{dx} = kS_i\varepsilon c_f \tag{7-120}$$

代入式（7-119），得

$$g = k_z c_f = k(1+\varepsilon S_i)c_f \tag{7-121}$$

式中　$k_z=k(1+\varepsilon S_i)$。

此时同时考虑了物体外表面和内部孔隙表面的反应，相当于单位外表面的有效反应速度常数。

通常对于煤粉炉里的无烟煤粒

$$k_z \approx (1.2 \sim 1.3)k \tag{7-122}$$

对于球形碳粒，可知

$$g = \beta(c_0 - c_f) = \frac{NuD}{d}(c_0 - c_f) \tag{7-123}$$

从上式及式（7-121）消去 c_f 得总的反应速度

$$k_S^z = \frac{1}{\frac{1}{k(1+\varepsilon S_i)} + \frac{1}{NuD}} \quad c_0 = \frac{d}{NuD} = \bar{k}_{sup}c_0 \tag{7-124}$$

式中　$\bar{k}_{sup}$——总的表观反应速度常数，即

$$\bar{k}_{sup} = \frac{1}{\frac{1}{k(1+\varepsilon S_i)} + \frac{d}{NuD}} \tag{7-125}$$

或

$$\frac{1}{k_{\text{sup}}} = \frac{1}{k(1+\varepsilon S_i)} + \frac{d}{NuD} \tag{7-126}$$

式中 右侧第一项——表示内外表面的反应阻力（包括内扩散阻力）；

右侧第二项——表示外表面的扩散阻力。

如令

$$k_S^z = k_b(1+\varepsilon S_i)c_0 \tag{7-127}$$

从式（7-125）与式（7-127）可得

$$\frac{1}{k_b} = \frac{1}{k} + \frac{\varepsilon S_i d}{NuD} + \frac{d}{NuD} \tag{7-128}$$

即 ［反应物质交换总阻力］=［化学反应阻力］＋［物质内部扩散阻力］＋［外部扩散阻力］

同时考虑物体外表面和内部反应情况下，从上述总反应速度方程式（7-125）可知，对于不同工作条件，存在四种极限工况。

1）当 $k(1+\varepsilon S_i) \gg \frac{NuD}{d}$，即在温度很高的情况下，整个反应过程速度仅决定于反应气体的外部扩散，因而

$$k_S^z \propto \frac{NuD}{d}c_0$$

反应气体总浓度在外表面上以及在孔隙内部都远小于主气流中的浓度，即

$$c \ll c_0$$

这种临界情况称为**外部扩散工况**。

2）当 $\frac{NuD}{d} \gg k(1+\varepsilon S_i)$，并且 $\xi \gg \varepsilon \gg \delta$[⊖]。

即温度较低，颗粒较大。而孔隙很小的情况下反应气体在料块外表面上的浓度十分接近主气流中的浓度，即

$$c_f \approx c_0$$

而在孔隙深处的浓度实际上将等于零。所以过程速度取决于内部孔隙的扩散速度与内部表面反应速度的比值，这种工况称为**内部扩散工况**。

3）当 $\frac{NuD}{d} \gg k(1+\varepsilon S_i)$，并且 $\varepsilon \gg \xi$。即温度较低，质量很小时，反应气体的浓度在质点内部孔隙中。在外表面上，以及在主气流中都一样。

$$c_i = c_f = c_0$$

⊖ 式中 ξ——多孔性燃料的厚度；

ε——有效反应深度；

δ——孔隙的平均直径。

过程的速度仅取决于化学反应的速度，多孔性碳球全部内表面都发生作用，这种工况称为**内部动力工况**。

4) $\frac{NuD}{d} \gg k(1+\varepsilon S_i)$，并且 $\delta > \varepsilon$。即温度较低，孔隙尺寸与有效深度相比拟，这时内部孔隙实际上对过程不再有影响，反应在动力工况中，并集中在颗粒外表面上进行，这种工况称为**外部动力工况**。

从上述分析可知，随着系统温度的改变，颗粒大小的改变，以及内部孔隙尺寸的改变，都会使过程所处的工况发生变化。分析多孔性燃料的燃烧过程，掌握过程的控制因素，必须对各种因素全面地加以考虑。应当指出，通常孔内碳除了与 O_2 反应外，在足够高温下，还会与扩散进孔内的 CO_2 进行还原反应。

7.6　各种因素对焦炭燃烧的影响

7.6.1　煤中挥发分析出对燃烧的影响

如第6章中所述，由于挥发分能够在低的温度下析出、着火并燃烧，从而为焦炭着火与燃烧创造了极为有利的条件。同时，挥发物的析出，使煤粒膨胀，增大了内部孔隙及外部反应表面积，也有利于提高焦炭的燃烧速率。但是，由于挥发分在焦炭周围燃烧，消耗了周围介质向煤粒表面扩散的部分氧气，以至于扩散到焦炭表面的氧气显著减少，特别在燃烧初期，在挥发分的析出和燃烧速率较大的阶段，这种影响尤为严重，下面分别分析两方面的影响。

7.6.1.1　在炽热的天然固体燃料表面附近的燃烧过程的物理化学现象

从前面关于碳粒表面附近的燃烧过程的物理化学现象的分析可知，碳的最终完全燃尽并不是在碳粒的表面上，而是在碳粒表面附近，CO 与 O_2 成化学计量数配比(即过剩空气系数 $\alpha=1$)的区域中完成的，并且在碳粒附近的燃烧边界层中，化学反应过程是很复杂的。

当燃用天然固体燃料时，其燃烧过程将更为复杂。从固体燃料表面析出的水蒸气和可燃气体向四周扩散，周围的介质(包括氧和惰性气体)则向燃料表面扩散，这两股相对的气流在燃料周围形成可燃气体、氧气及惰性气体的复杂浓度场，如图7-21所示。

挥发物本身与氧的反应速度很快，它的燃烧速度基本上取决于扩散速度(挥发物与氧的混合速度)。像燃料油滴的蒸发和燃烧一样，从图上可见，这些可燃气体在化学计量数配比区($\alpha\approx1$)附近燃尽。在一般情况下，挥发物在煤粒附近的燃烧是不对称的，所以，实际温度场和浓度场还要复杂。

有人在炉温950°C下用摄影方法来估计挥发分含量较大的烟煤颗粒燃烧过

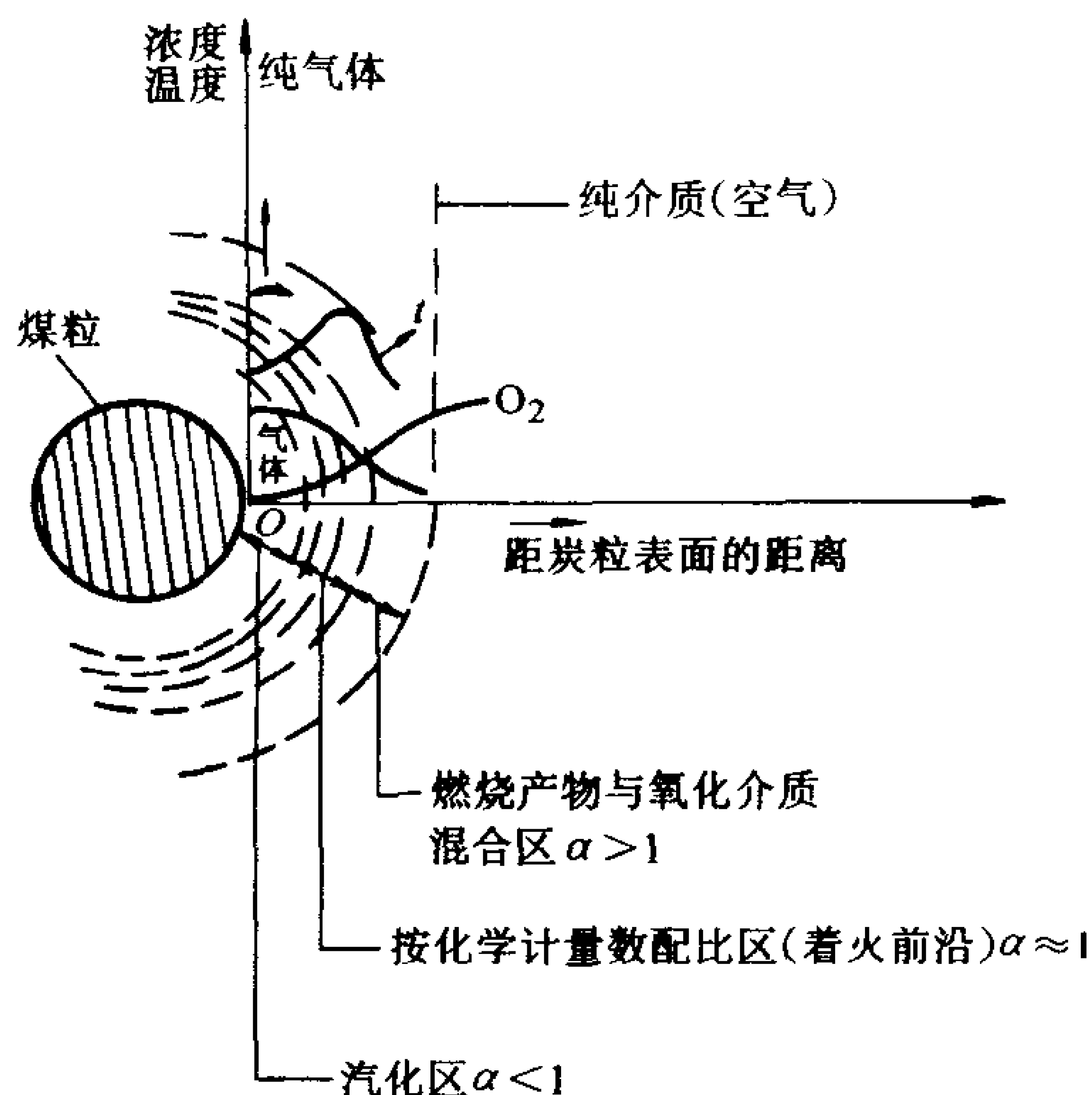


图 7-21 煤粒周围的温度及浓度分布情况

程的温度变化,如图 7-22 所示。估计的温度不够准确,但是曲线的趋向无疑是正确的,第一个最大值为 1800°C 反映挥发物的燃烧,第一个最小值约 1500°C,均系因气相燃烧使局部缺氧的结果所造成。周围介质中氧气向碳表面扩散的结果导致第二个最大值的出现,此后温度缓慢下降和燃烧过程仅受扩散速度的限制相对应,最后温度迅速下降表示熄灭作用。

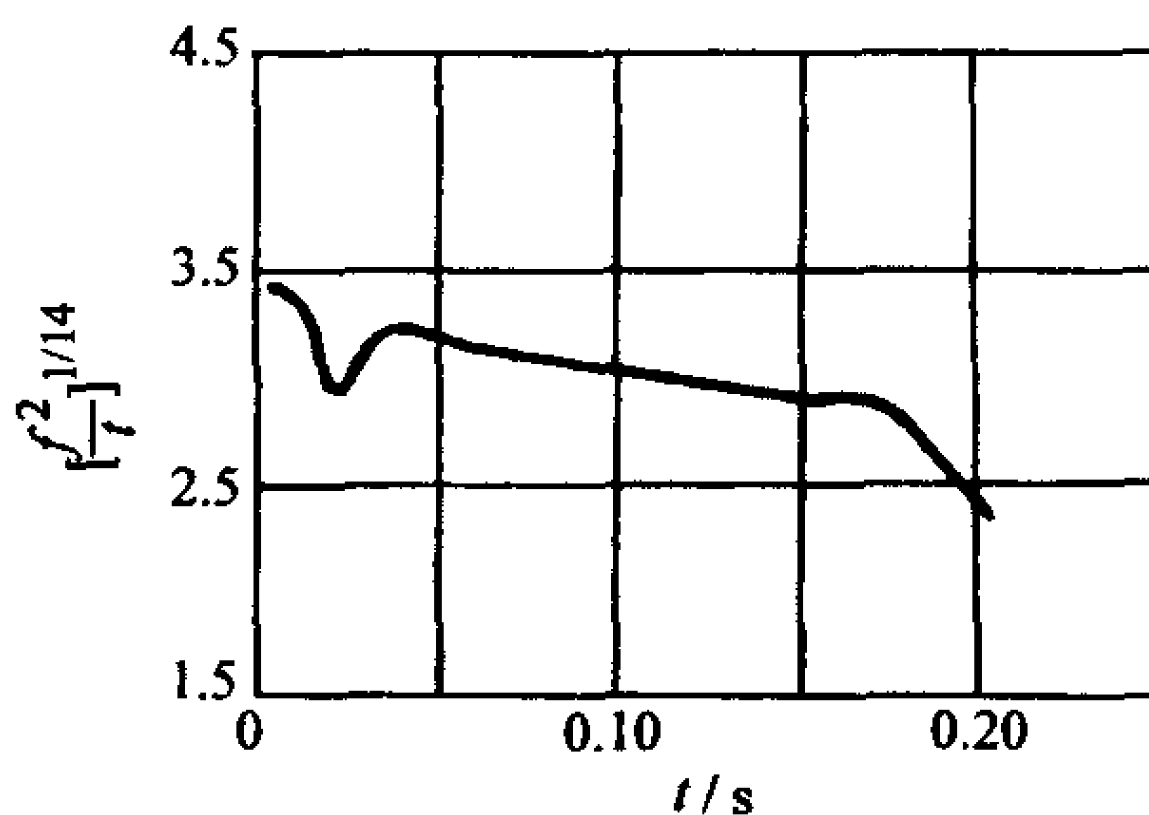


图 7-22 煤粒燃烧过程中的温度变化

注:温度用相对单位,从相对的焦距 f 与曝光时间 t 恰使底片感光来估计

上述这些物理化学过程对煤粒具有很大的热冲击的情况下还是适用的。即使当冷的煤粒瞬间入炉内高温区域内,由于煤粒所含水分及挥发分物质的内部分压迅速提高而造成爆裂现象,使煤粒的形状改变和尺寸减少,但是热裂的煤粒周围仍将按照上述过程形成其温度场及浓度场。

7.6.1.2 挥发物的存在对煤粒燃烧速度的影响

挥发物析出过程使焦炭膨胀,增大了内部孔隙及外部反应表面积,有如上述,也有利于提高焦炭的燃烧速度。但是,因为挥发物在焦炭的周围燃烧,消耗周围介质间煤粒表面扩散的部分氧气,使焦炭的燃烧速度下降。下面分析这种影响。

令 K_S^z——煤中可燃质的比燃烧速度,单位为 $kg/(m^2\cdot s)$;

K_S^C——焦炭的比燃烧速度,单位为 $kg/(m^2\cdot s)$;

K_S^V——挥发物的比燃烧速度,单位为 $kg/(m^2\cdot s)$;

S——煤粒反应表面积,单位为 m^2;

G_0——煤的总燃尽速度(收到质基),单位为 kg/s;

M_{ar}——煤中水分(收到质基),表示为%;

A_{ar}——煤中灰分(收到质基),表示为%。

则单位时间内总燃尽量为

$$K_S^z S = K_S^C S + K_S^C S \tag{7-129}$$

单位时间内焦炭的燃尽量为

$$K_S^C S = \left(\frac{\Delta k}{k}\right) k G_0 (1 - M_{ar} - A_{ar}) \tag{7-130}$$

单位时间内挥发物的燃尽量为

$$K_S^V S = \left(\frac{\Delta V_{daf}}{V_{daf}}\right) V_{daf} G_0 (1 - M_{ar} - A_{ar}) \tag{7-131}$$

代入式(7-129)可得

$$\begin{aligned} K_S^z S &= \left(\frac{\Delta k}{k}\right) k G_0 (1 - M_{ar} - A_{ar}) + \left(\frac{\Delta V_{daf}}{V_{daf}}\right) V_{daf} G_0 (1 - M_{ar} - A_{ar}) \\ &= \left(\frac{\Delta k}{k}\right) k G_0 (1 - M_{ar} - A_{ar}) \left[1 + \left(\frac{\Delta V_{daf}/V_{daf}}{\Delta k/k}\right) \frac{V_{daf}}{k}\right] \\ &= \left(\frac{\Delta k}{k}\right) k G_0 (1 - M_{ar} - A_{ar}) \left[1 + \left(\frac{M V_{daf}}{k}\right)\right] \\ &= K_S^C S \left(1 + \frac{M V_{daf}}{k}\right) \end{aligned} \tag{7-132}$$

由于

$$k = 1 - V_{daf} \tag{7-133}$$

于是可得

$$K_S^z = K_S^C \left(1 + \frac{M V_{daf}}{1 - V_{daf}}\right) \tag{7-134}$$

因为

$$K_S^C = f k (1 + \Delta S) c_f \tag{7-135}$$

式中　$(1 + \Delta S)$——焦炭因挥发物析出使焦炭反应表面积增大的修正系数。

$$K_S^z = f\beta'(c_0 - c_f) = f k (1 + \Delta S) c_f \left(1 + \frac{M V_{daf}}{1 - V_{daf}}\right) \tag{7-136}$$

从上式消去 c_f,得

$$K_S^z = f \frac{1}{\dfrac{1}{k(1 + \Delta S)} + \dfrac{1}{\beta}\left(1 + \dfrac{M V_{daf}}{1 - V_{daf}}\right)} \left(1 + \frac{M V_{daf}}{1 - V_{daf}}\right) c_0 \tag{7-137}$$

式中,M 值在煤种、颗粒尺寸和加热速度不变情况下,仅随燃烧过程的发展而变,并在初始阶段保持为常量。氧自周围介质扩散到煤粒表面的“物质交换系数”β 由

于煤粒周围存在挥发物的燃烧，不仅是 Re 值的函数，而且也是挥发物燃烧速度的函数[⊖]，上述两个参数以及系数 $(1+\Delta S)$ 都只能通过实验来决定。因此，上式有待实验检查，不能作为定量的计算。但是可以定性地从此式看出，由于挥发物的燃烧，一方面的燃尽速度提高 $\left(1+\frac{MV_{daf}}{1-V_{daf}}\right)$ 倍；另一方面扩散阻力也增加 $\left(1+\frac{MV_{daf}}{1-V_{daf}}\right)$ 倍，同时有效反应面积增大 $(1+\Delta S)$ 倍，相应地使化学阻力下降 $(1+\Delta S)$ 倍。

当挥发物等于零 $(V_{daf}=0)$ 时，亦即对于纯碳燃烧情况下，则上式简化成

$$K_S^z=\varphi\frac{1}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}}c_0 \tag{7-138}$$

7.6.2 灰分对燃烧的影响

煤中矿物质的性质，从典型的煤的灰分中识别了多达 35 种元素。在灰分中这些元素的质量百分含量从很高(Si，Al，Fe、Ca、K、Na、Mg、Ti、S)变化到只有微量值，如表 7-6 所示。此外，煤中的灰量变化很大，从占总煤量的百分之几到一半，大量的极不相同的矿物质对煤的燃烧和汽化过程有明显的影响。

灰的存在以及灰中固有的矿物质的存在对煤的燃烧具有下列几方面潜在的影响：

(1) **热效应** 大量的灰改变了煤粒热特性，当灰被加热到高温时，它要消耗能量并发生相变。

(2) **辐射特性** 灰的辐射特性不同于焦炭或煤的辐射性质；灰的存在给碳的燃尽提供了一个辐射传热的固态介质。

(3) **颗粒尺寸** 接近燃尽时，焦炭粒往往破裂成更小的碎片，这一破碎过程无疑与焦炭中矿物质的含量和性质有关。

(4) **催化效应** 焦炭中不同矿物质已证明能使焦炭的反应性增加，尤其是在低温条件下。例如，在 923K 时，当焦炭中钙的质量份额从 0% 变为 13% 时，褐焦炭的反应性增加 30 倍。

(5) **障碍效应** 矿物质提供了一个障碍，反应物(例如氧气)必须通过这一障碍才能达到焦炭，尤其是接近燃尽时，高矿物质含量将阻碍燃烧。由于矿物质软化和熔化，燃烧会恶化。

以上这些影响直接涉及矿物质对焦炭消耗的影响，矿物质在实际燃烧系统的运行中也起着活跃的作用，这些影响包括在反应器壁及传热管上的积灰和结渣、硫污染物形成、辐射传热、腐蚀、微量金属的蒸发以及飞灰的形成。

⊖ 纯碳燃烧存在二次反应时的 β 值也有类似性质。

表 7-6 典型煤灰的成分*

A 煤中灰分随煤种的变化

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	SO_3 (%)	P_2O_3 (%)
无烟煤	48~68	25~44	2~10	1.0~2	0.2~4	0.2~1	—	—	0.1~1	—
烟煤	7~68	4~39	2~44	0.5~4	0.7~36	0.1~4	0.2~3	0.2~4	0.1~32	—
次烟煤	17~58	4~35	3~19	0.6~2	2.2~52	0.5~8	—	—	3.0~16	—
褐煤	6~40	4~26	1~34	0.0~0.8	12.4~52	2.8~14	0.2~28	0.1~0.4	8.3~32	—

B 煤灰中衡量元素的范围($\times 10^{-6}$,以灰分为基础)

元素	无烟煤	高挥发分烟煤	低挥发分烟煤	中等挥发分烟煤	褐煤次烟煤
Ag	1	1~3	1~1.4	1	1~50
B	63~130	90~2800	76~180	74~780	310~50
Ba	540~1340	210~4660	96~2700	230~1800	550~1900
Be	6~11	4~60	6~40	4~31	1~13900
Co	10~165	12~305	26~440	10~290	11~28
Cr	210~395	740~315	120~490	36~230	11~310
Cu	96~540	30~770	76~850	130~560	58~140
Ga	30~71	17~98	10~135	10~52	10~3020
Ge	20	20~285	20	20	20~100
La	115~220	29~270	56~180	19~140	34~90
Mn	58~220	31~700	40~780	125~4400	310~1030
Ni	125~320	45~610	61~350	20~440	20~420
Pb	41~120	32~1500	23~170	52~210	20~165
Sc	50~82	7~78	15~155	7~110	2~58
Sn	19~4250	10~825	10~230	29~1600	10~660
Sr	80~340	170~9600	66~2500	40~1600	230~8000
V	210~310	60~840	115~480	170~860	20~250
Y	70~210	29~285	37~460	27~340	21~120
Yb	5~12	3~15	5~23	4~13	2~10
Zn	155~350	50~1200	62~550	50~460	50~320
Zr	370~1200	115~1450	220~620	180~540	100~490

当煤以煤粉形式燃烧时，先要经过磨制，原始煤块变成 20～50μm，最大的也只是 200μm。在这种情况下，构成灰分的各种矿物质可燃质便分离开来，磨制越细，这种分离便愈完善。但是对不同煤种，磨制到何等细度才能完全分离，目前还缺乏足够的试验资料，难下定论。煤在磨制之后，灰粒虽经分离，但在集态燃烧过程中（如煤粉火炬）对着火和燃尽，仍然表现出它的影响力。但是，灰粒对各个煤粒（不包含灰分）的燃烧过程、微观分析，已经不存在直接影响，这里将不予讨论。

含有一定灰分的煤颗粒在不同的介质中不同的温度下，灰分对燃烧过程所产生的影响亦不同。

7.6.2.1 燃烧温度低于灰的软化温度时的影响

燃烧温度低于灰的软化温度时，燃煤的外表将引成一层灰壳，灰壳随过程的发展而增厚，使氧化介质扩散到可燃核心增加了额外阻力，灰层扩散的大小取决于灰层的厚度、密度等物理因素。

为了近似地估计灰分对燃烧速度的影响，假定：

1）过程为准稳定的；

2）灰在煤中是均匀分布的；

3）燃烧着的含灰煤层的温度是定值，随着过程的发展，灰层在垂直于它的表面增厚；

4）燃烧反应只是在灰壳和原煤的界面上进行，不存在原煤内部燃烧现象。

对一板形煤层，取板厚为 2d 的中心作为坐标原点，如图 7-23 所示，同时令：

$c_{O_2,\infty}$——周围介质中氧浓度；

$c'_{O_2,s}$——灰层表面氧浓度；

$c_{O_2,s}$——碳层表面氧浓度；

D_a——气体在灰层中的扩散系数。

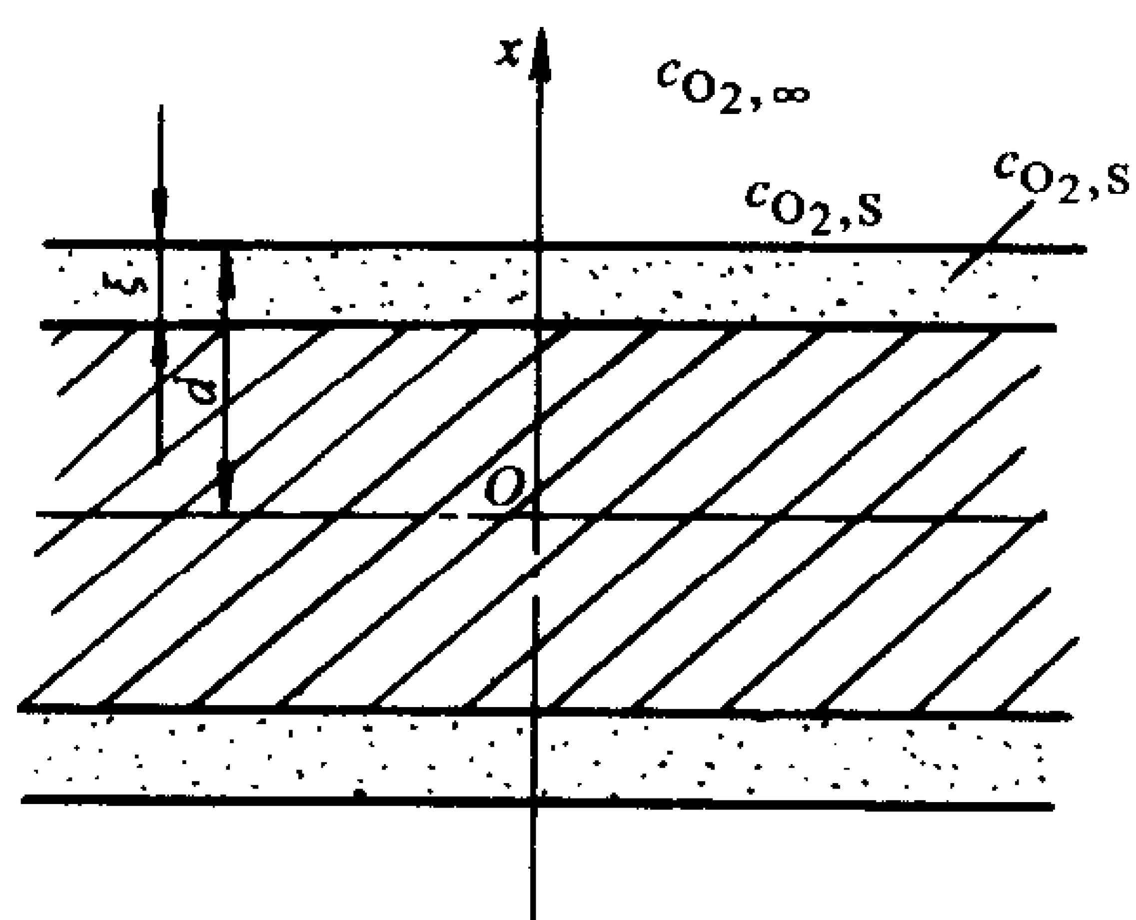


图 7-23 板形煤层灰的形成

在准稳定情况下，单位时间通过单位面积的氧扩散量等于氧与碳反应消耗量，亦即反应速度为

$$g_{O_2}=\beta(c_{O_2,\infty}-c'_{O_2,s})=D_a\frac{c'_{O_2,s}-c_{O_2,s}}{\xi}=kc_{O_2,s}=k_t c_{O_2,\infty} \tag{7-139}$$

从上式消去 $c'_{O_2,s}$及 $c_{O_2,s}$，得

$$y_{O_2}=\frac{c_{O_2,\infty}}{\dfrac{1}{\beta}+\dfrac{\xi}{D_a}+\dfrac{1}{k}} \tag{7-140}$$

所以
$$\frac{1}{k_t}=\frac{1}{\beta}+\frac{\xi}{D_a}+\frac{1}{k} \tag{7-141}$$

也就是，含灰的煤层燃烧时，反应物质交换总阻力等于反应气体间燃料外表面的扩散阻力、气体通过灰层的扩散阻力与燃烧表面上的化学反应阻力之和。

另一方面氧的扩散速度应正比于碳的燃尽速度，即

$$f=\frac{c_{O_2,\infty}}{\frac{1}{\beta}+\frac{\xi}{D_a}+\frac{1}{k}}=\rho_C\frac{dc}{dx} \tag{7-142}$$

式中　ρ_C——燃料密度；

$f=\frac{碳单位质量消耗量}{氧单位质量消耗量}$。

边界条件：当 $\tau=0$ 时，$x=d$；当 $\tau=\tau$ 时，$x=\xi$；当 $\tau=\tau_0$ 时，$x=0$。积分式(7-142)，得

$$\tau=\frac{\rho_C\xi}{fc_{O_2,\infty}}\left(\frac{1}{\beta}+\frac{\xi}{2D_a}+\frac{1}{k}\right) \tag{7-143}$$

完全燃烧时间为

$$\tau_0=\frac{\rho_C d_S}{fc_{O_2,\infty}}\left(\frac{1}{\beta}+\frac{d_S}{2D_a}+\frac{1}{k}\right) \tag{7-144}$$

式中　k、D_a、β——均与燃烧过程无关。

从式(7-143)可知，当灰层达到一定厚度 ξ 后，灰层中扩散阻力远大于外部扩散阻力和化学反应阻力下，过程将处于扩散工况（即燃烧速度取决于灰层中的扩散速度），此时灰层厚度与燃尽时间的平方根($\sqrt{\tau}$)成正比，但是，在开始燃烧的瞬间，当灰层厚度 ξ 很小，温度较低的情况下，过程处于外部动力工况，化学反应阻力$\left(\frac{1}{k}\right)$远大于外部扩散阻力及灰层中扩散阻力，此时灰层的厚度 ξ 正比于燃尽时间 τ_0。在开始燃烧瞬间，如果温度很高，随着时间增加，燃烧会以外部扩散阻力为主转为以灰层内部扩散阻力为主；灰层的厚度亦将从正比于燃尽时间转为正比于燃尽时间的平方根。

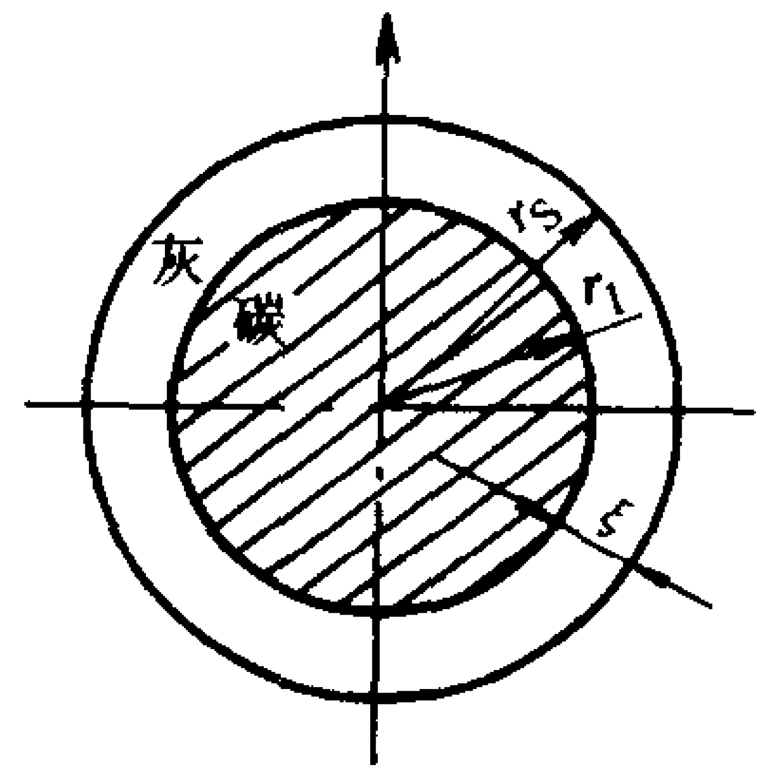


图 7-24　含灰碳球形成碳粒灰层的形成

同理，如图 7-24 所示。

对于含灰的球形碳粒的比燃烧速度为

$$K_S^C=\frac{c_{O_2,\infty}}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}\left(-\frac{r_1}{r_0}\right)^2+\frac{\xi}{D_a}\frac{r_1}{r_0}} \tag{7-145}$$

含灰碳球的完全燃尽时间为

$$\tau_0 \approx \frac{\rho_C r_S}{f c_{O_2,\infty}}\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{3\beta}+\frac{r_S}{6D_a}\right) \tag{7-146}$$

对于含灰的圆柱形碳粒的比燃烧速度可写成

$$K_S^C = \frac{f c_{O_2,\infty}}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}\frac{r_1}{r_0}+\frac{r_1}{D_a}\ln\frac{r_S}{r_1}} \tag{7-147}$$

含灰碳柱的完全燃尽时间为

$$\tau_0 = \frac{\rho_C r_S}{f c_{O_2,\infty}}\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{2\beta}+\frac{r_S}{4D_a}\right) \tag{7-148}$$

如果灰层达到一定厚度 ξ,灰层中的扩散阻力远大于化学反应阻力及外部扩散阻力,则式(7-147)可简化成

$$K_S^C = \frac{f D_a c_{O_2,\infty}}{r_1 \ln\frac{r_S}{r_1}} \tag{7-149}$$

含灰碳的 f 值可按无灰碳质的 f_1 值计算而得

$$f \approx f_1/(1-A_C) \tag{7-150}$$

式中 A_C——碳中灰分的质量含量,表示为%。

浙江大学用电极碳渗煤灰作成 高 = 直径 = 15.5mm 的圆柱形,炉温维持 950℃下进行实验,实验结果和理论计算结果[按式(7-140)计算]同时示于图 7-25

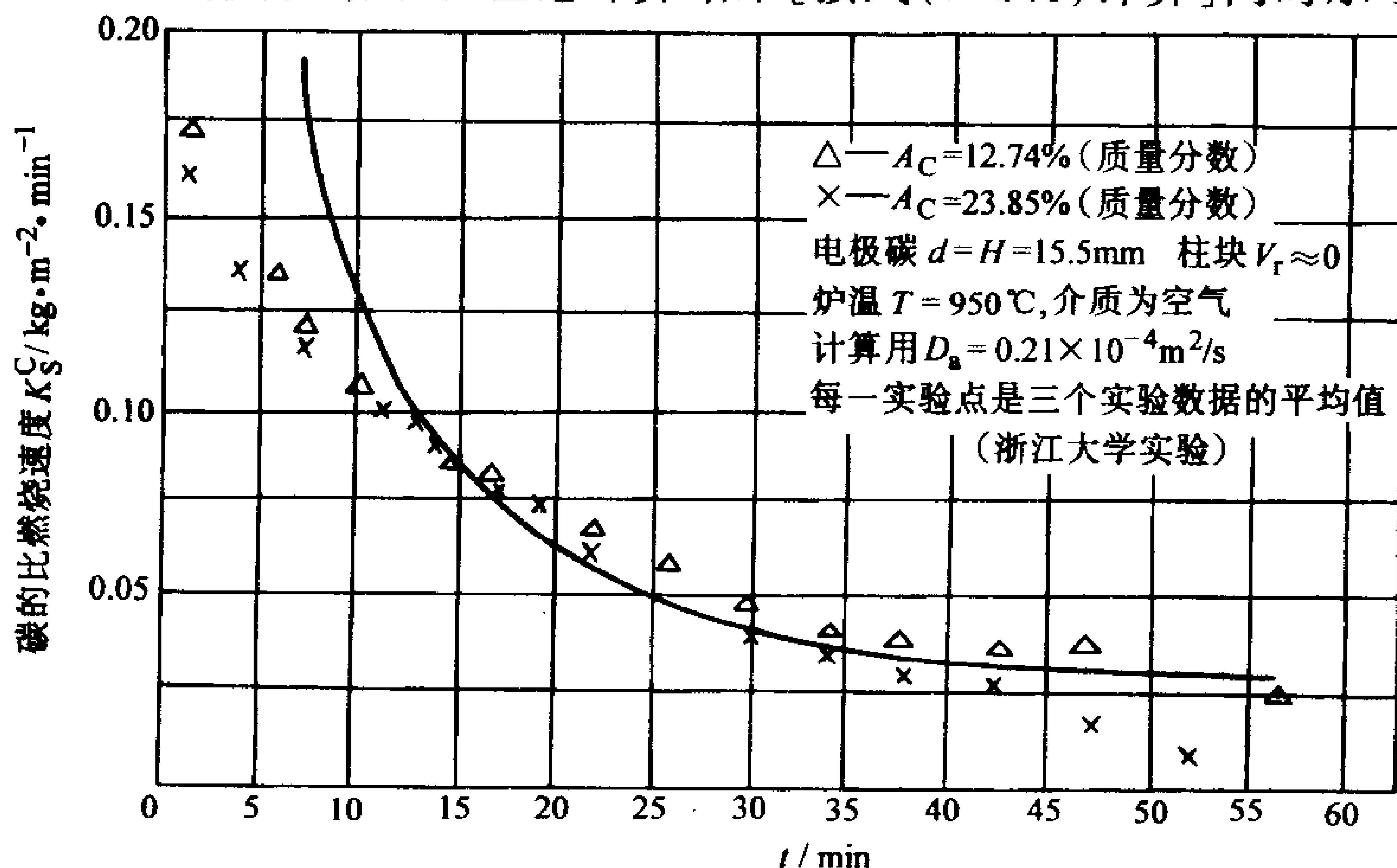


图 7-25 含灰碳粒比燃烧速度与燃尽时间的关系

△,×—试验结果;曲线—按式(7-149)计算结果

上。从图上可以看到实验结果和理论曲线在燃烧开始 5～10min 之后基本上是符合的，根据实验燃烧开始 5min 后，灰层厚度只有 0.325mm。也就是，在燃烧最初阶段，灰层很薄，灰层中的扩散阻力还不很大，因此化学反应阻力和外部阻力是允许忽略的，这很可能就是实验点偏离理论曲线的原因。

有学者用木炭渗灰和褐煤作成直径为 10～20mm 的圆柱在炉温 950℃ 进行实验得到相似的结果，同时还决定了灰层的扩散系数 D_a 与含灰量的关系，如图 7-26 所示，灰分愈多，形成的灰层密度愈大，因而通过灰层的扩散系数愈小。

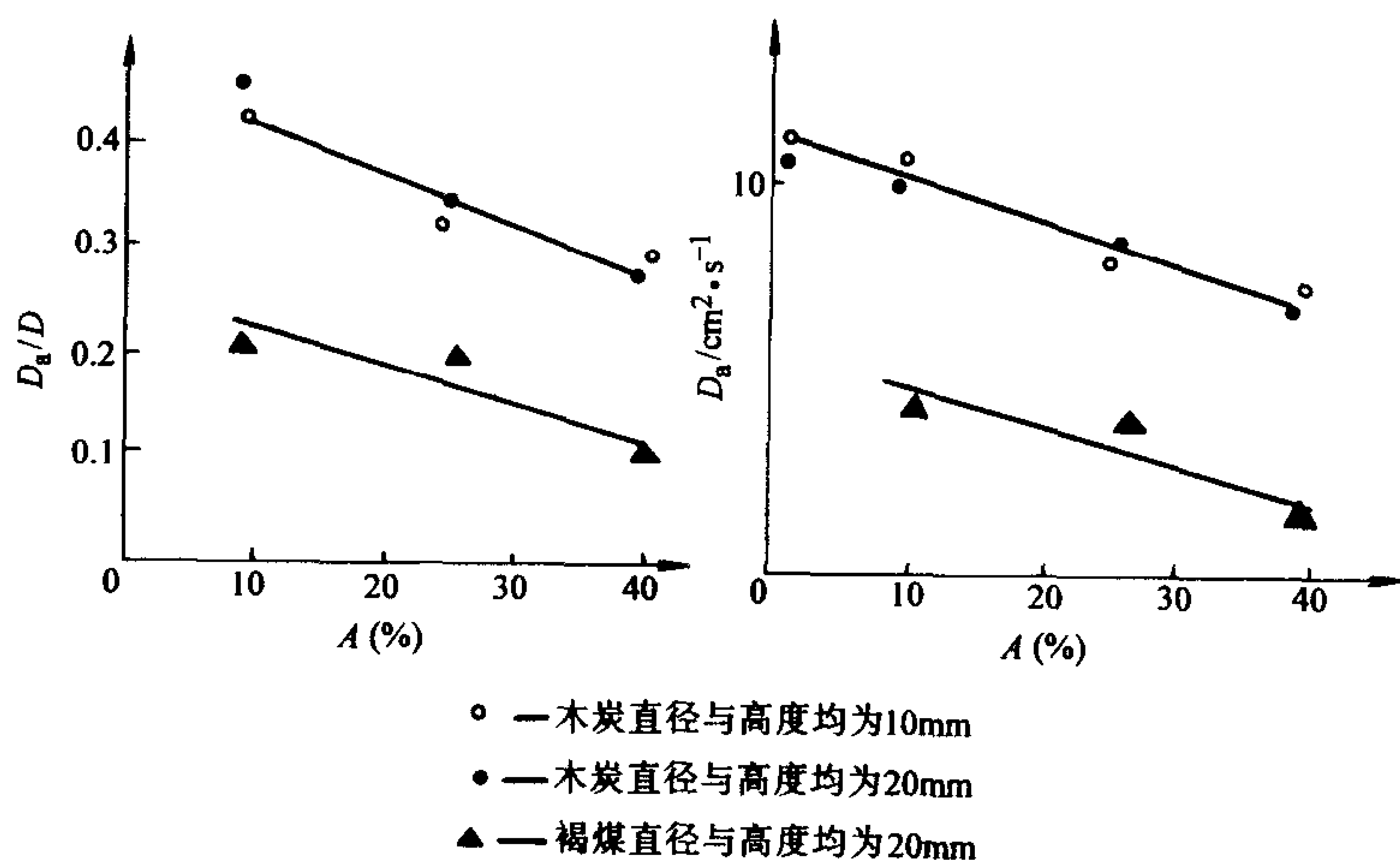


图 7-26　灰层的扩散系数

在灰分不熔化的条件下，在可燃质燃烧之后，灰层基本上保持初始煤块的形状（仅略有缩小），与含灰量多少无关。

实际上，随着燃烧的进展，灰层逐渐析出，一般用压制煤柱在不同燃烧瞬间进行剖析所得灰层的析出规律，如图 7-27 所示。根据如图 7-25、图 7-27 所示的实验规律，代入式(7-147)，可以用三个实验点代入，消去未知的化学反应速度常数 k 及外部扩散系数 β，从而求出灰层内部扩散系数 D_a，其结果如图 7-28 所示。实验温度下氧气在空气的扩散系数 $D_0 = 2.38\mathrm{cm^2/s}$。可以发现随着灰层的深化，$D_a$ 值逐渐降低，对于本实验煤种不大于 D_0 的 14%。这是因为，如同上节中所讨论的多孔碳燃烧情况一样，在 O_2 往内渗透的同时，还有 $C + O_2$ 在内孔的动力和扩散多相反应问题，因此这里 D_a 实际上是一个综合的系数值。

7.6.2.2　燃烧温度高于灰熔化温度时的影响

燃烧系统温度高于灰的熔化温度时，情况就完全不同。曾用相同试样在 1200℃ 的炉温下进行实验，发现对于 10mm 以上的褐煤圆柱，其表面形成一些熔渣的小黑点，然后聚集成为较大的熔渣点，由小点变成大点，渐渐汇集为底座，煤

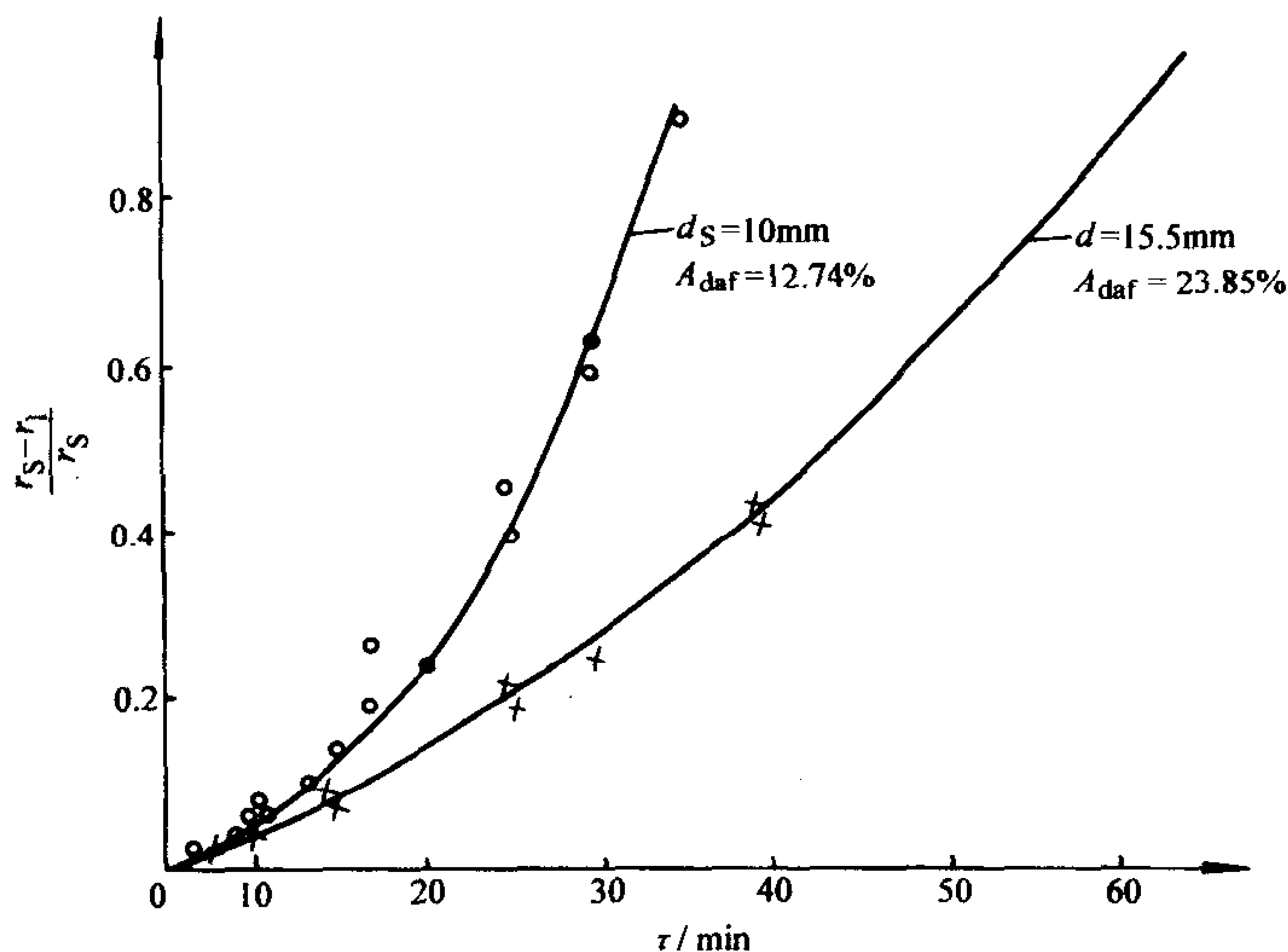


图 7-27 燃烧过程中灰层析出的规律

注：实验条件如图 7-25。

柱便处在这底座上，同时暴露出它的反应表面来，如图 7-29 所示。所以，在实验过程，灰分含量自 10%（质量分数）增加到 40%，燃烧速度不但没有降低，反而不断提高，最后高达无灰时的情况。

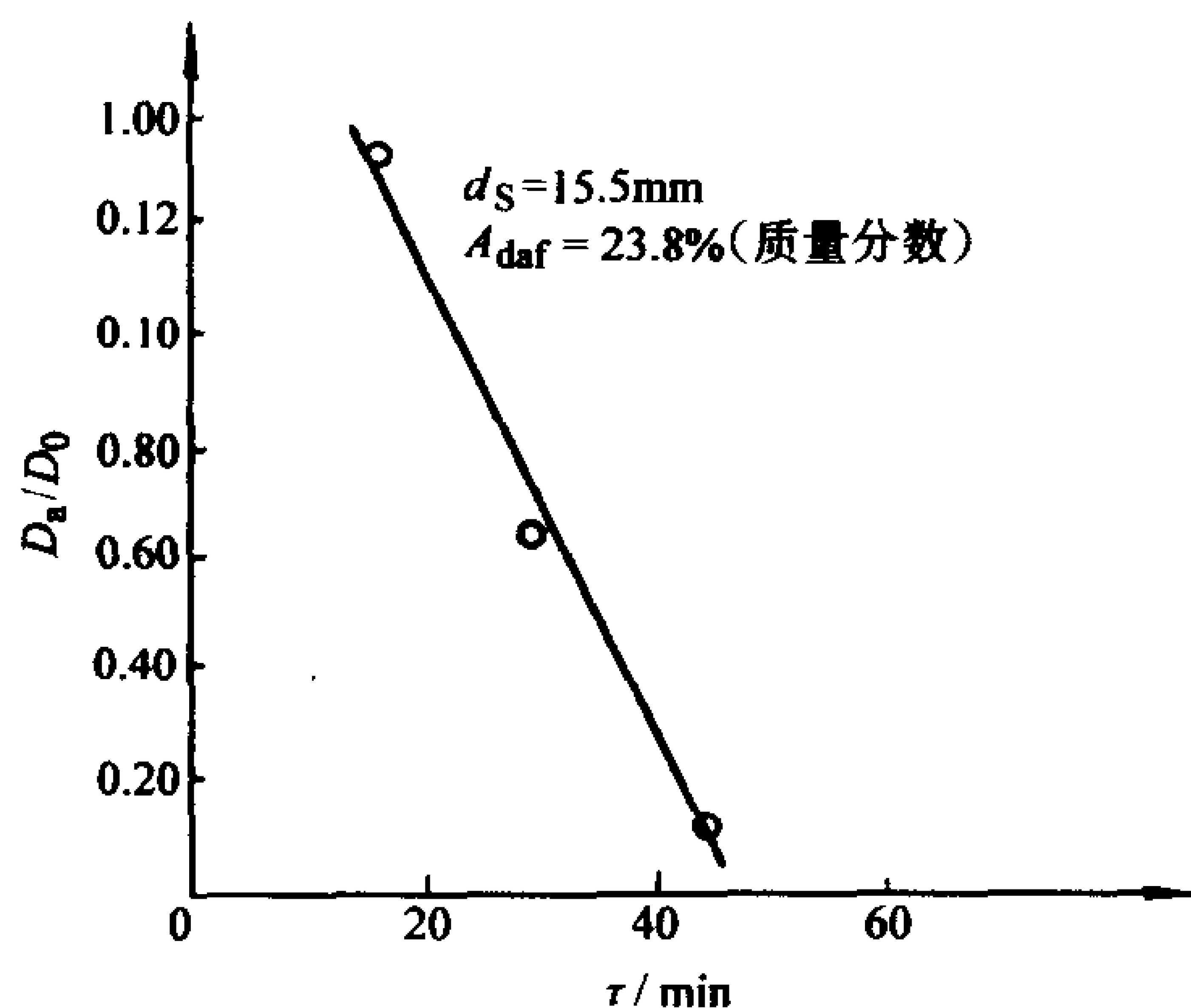


图 7-28 燃烧过程中“灰层扩散系数”的变化

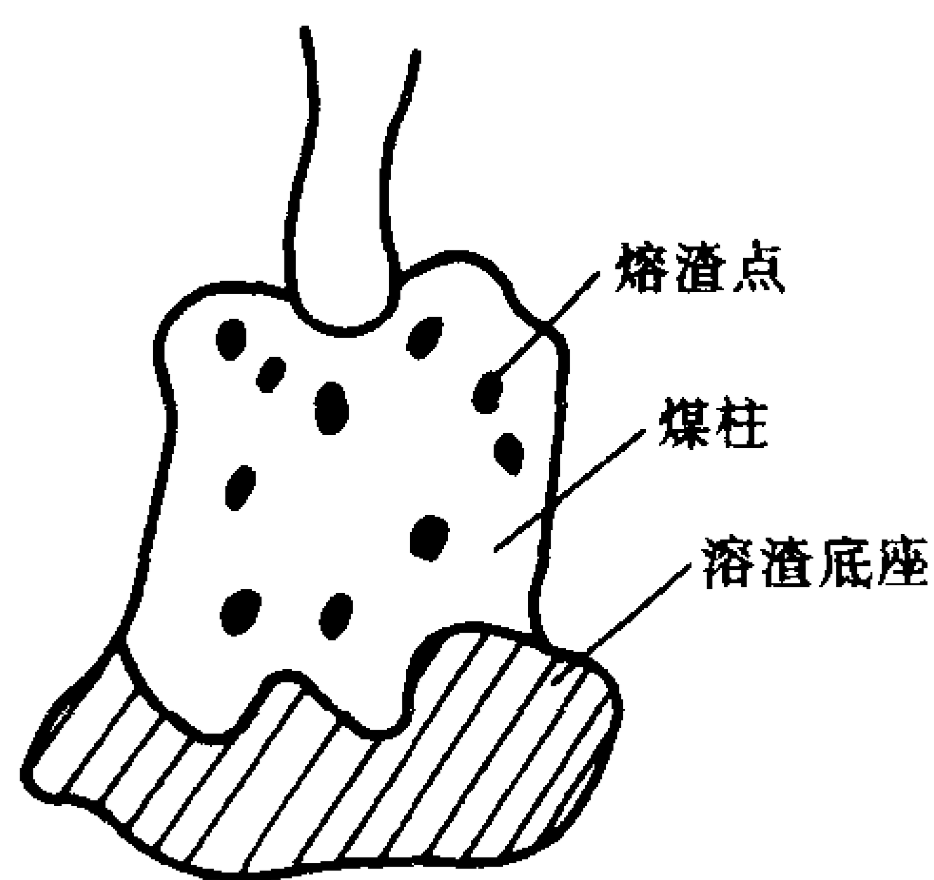


图 7-29 高温下燃烧时熔渣汇聚情况

对于 5mm 的褐煤圆柱，灰分变化对燃料的阻碍作用难以觉察，可能是因为熔渣的绝对量少，表面张力与粘性力大于重力，所以不能形成渣滴，而仍稳附在煤柱上。

在高温时煤块燃烧时自动脱渣的情况是容易觉察的。对孤立的煤块燃烧，影响虽不大，但在集态下（如层燃炉）燃烧时，汇集的熔渣将堵塞通风孔隙，形成严重的气体交换阻力，恶化燃烧。

7.7　煤燃烧过程数学模型方法简介

7.7.1　燃烧过程模化的一般研究

在过去的 30 多年的时间里，人们对燃烧过程的模化予以很大重视，并已有商业化应用程度的出现。现有的模型方法的发展已开始走向实际的应用。

正如上一章及本章前面所指出，煤的燃烧过程是一个复杂的物理和化学过程。它的模化不仅受到计算机储存能力和运算速度的限制，同时又缺乏评价这些计算模型的基本数据。因此，近 10 年的研究中，人们在开发燃烧通用商业化程序时，将重点放在了其涉及的煤燃烧过程的机理研究方面，各种机理模型更加接近实际的应用要求。

在过去的 30 多年中，煤的固定床燃烧、流化床燃烧和煤粉燃烧过程的模化都有了长足的发展，最成熟的是煤粉燃烧过程的模化，如斯穆特（L.D.Smoot）等发展的一维、二维及三维煤汽化和燃烧模型，洛克任德等（F.C.Lockwood）发展的多维煤粉燃烧模型。最近已有三维计算的商业化程序出现。国内各高等院校和研究所都已进行了 20 多年的大量的工作，并已有各种计算模型的发展。这些研究几乎对煤燃烧过程的所有问题进行了模化，包括气相湍流、颗粒加热、挥发分析出、焦炭燃烧、气相反应、辐射传热、颗粒扩散等方面。

发展煤燃烧模型的关键在于：

1）能否广泛应用已通过实验研究的单颗煤粒的特性数据预示出整个颗粒群的特性。

2）有限的、稳态的试验数据是否可用于非稳态或准稳态过程的特性。

3）煤的燃烧过程的主要控制因素是各个环节的速率，只要对这些速率控制过程进行描述就可对整个过程作出描述。

4）对简单的计算系统作了估计的数值方法可用于复杂系统，尽管精度尚需提高，但仍能得到有益的结果。

5）由于程序的广泛性，不可能对各个子模型给出充分、完整的评价，但其总体参数的评价仍是可靠的。

这些基础前提有可能是不准确的，而其正确性又得不到直接证明，因此在整个模型的应用中，必须小心地结合实验数据，运用数值实验方法来估价模型的精确性与可靠性。

从另一个角度看，虽然燃烧过程包含着复杂的微观过程，但其宏观特性却呈现出明显的规律性，包括宏观的温度场、速度场、浓度场、传热、传质、流动等特性，这表明用数学方法来描述这种过程是可能的。

从长远的角度，模型方法可以涉及很广的应用范围，并给出定量的结果，并能获得实验方法无法得到的信息，其中可能包括：

1）确定炉膛、燃烧器的总的基本特性；

2）解释和进行测量结果的分析；

3）确定敏感的变量；

4）确定速率控制过程；

5）确定需要深入研究的区域；

6）控制燃烧过程；

7）进行设计和优化；

8）帮助进行比例放大的工程设计。

然而，对于实际研究过程的兴趣不同，目前尚无能力完成上述所有过程的程序的出现，但是根据不同应用要求，局部进行的定性、定量分析已经获得以下明确的应用。

1）求出燃烧室中的温度分布和壁面热流分布，分析其热工况；

2）求解气相流场，分析流动工况（各股气流的混合、流速、湍流和回流情况）；

3）求出煤颗粒的反应经历、分析积灰、结渣和磨损过程；

4）求出颗粒的反应经历，合理组织气流流动；

5）求解气相组分分析，分析合理的反应混合情况；

6）辅助燃烧器的设计；

7）对低 NO_x 控制的指导；

8）了解燃料变化对锅炉总体运行的影响；

9）进行数值试验，估计实验结果，帮助进行按比例放大的工程设计。

7.7.2 煤燃烧的基本过程

前面对煤的燃烧的过程进行了详细分析，实际上，煤燃烧涉及了更一般的流动，传热、化学反应和多相流问题，这些基本过程更具一般性，必须对其进行模化，从而获得较完整的了解。

如图 7-30 所示，煤在炉内燃烧时所涉及的典型燃烧基本过程。表 7-7 列出了这些基本过程及其子模型。

对于一个完整的模型，应对这些方面中的每一个过程建立适当的子模型。

一个综合的煤燃烧过程的系统模型的基础有三个方面

表 7-7 煤燃烧主要物理、化学现象及其模型

物理化学现象	子模型
颗粒扩散	两相流湍流扩散
液滴蒸发	水分蒸发
气相湍流	气相湍流
气相回流	气相湍流、旋转流场
气-滴、颗粒导热(传热)	对流传热
气-滴、气-周围辐射传热	辐射传热
液滴-颗粒相互作用	相间传输
颗粒挥发分析出	挥发分析出
颗粒焦-氧,蒸汽反应	异相反应
煤的结团与破碎	煤粒形态变化
气体-挥发物反应	湍流燃烧模型
污染物形成	NO_x、SO_2、碳黑、飞灰生成模型
灰渣形成	灰渣形成
结灰、除渣、磨损	灰、颗粒/壁面相互作用

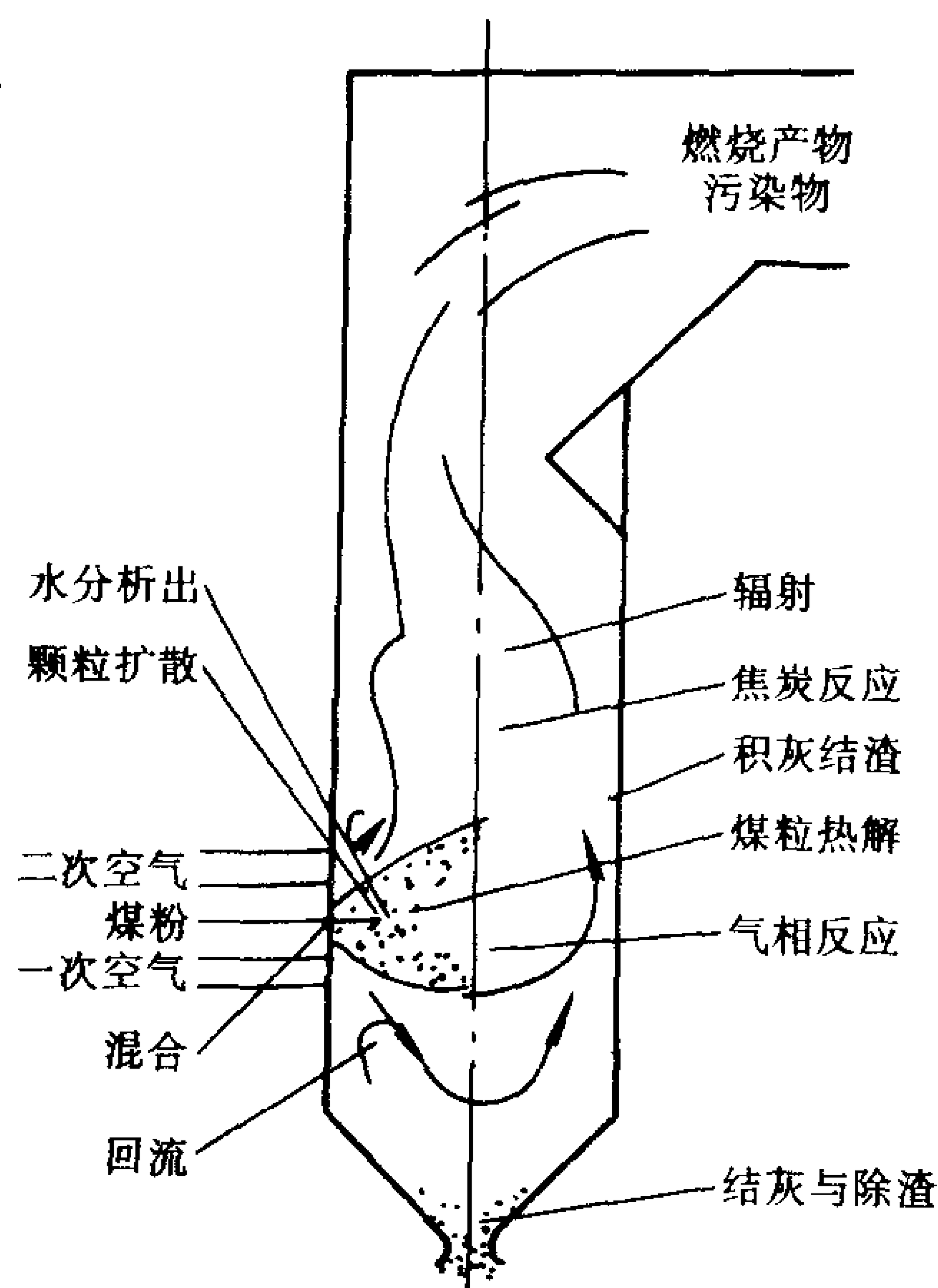


图 7-30 煤在炉内燃烧时所涉及的典型燃烧基本过程

1) *气相湍流运动的研究方法*,这一方面的研究由于基于湍流模型的发展,人们对各种场合应用双方程或多方程的湍流模型,获得了可靠的结果。这方面研究的成果为进一步研究整个燃烧过程打下基础。

2) *湍流和其他物理现象的相互作用*,发展的颗粒湍流扩散随机方法的出现,使得液滴、颗粒流的扩散问题获得了令人满意的结果。反映湍流-气相反应的湍流燃烧模型近年也得到了相当的发展。

3) *煤粉燃烧动力学研究和煤粉燃烧形态学方面的发展*,为煤粉颗粒本身的模化打下了基础。如煤的加热热解(挥发物析出),焦炭反应过程中煤的形态,如结团、破碎、膨胀、收缩等研究。

由于这三方面的进展,使得发展一个煤燃烧的综合模型成为可能,随着对各个子模型研究进一步深入,这一综合模型可以不断得到完善。

如表 7-7 所示的各子模型中,湍流燃烧模型、挥发分析出、煤燃烧过程的异相反应等过程已在前面的章节中详细描述,可以应用有关的模型内容。NO_x、SO_2 及污染物生成模型将在后面 3 章中详细描述。其他的子模型都涉及到流体力学、多相流动和传热的过程。燃烧过程的数值模化的详细描述可以参考有关的文献,这里,就湍流、多相流动和辐射传热模型作一简单的介绍。

7.7.3 流动基本方程及湍流模型

7.7.3.1 流动基本方程

1. 连续性方程

连续性方程是流体力学中质量守恒的表达式。对于任何一个化学组分 K,其组分连续性方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_K^*) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j w_K^*) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(I'_K \frac{\partial w_K^*}{\partial x_j}\right) + R_K \tag{7-151}$$

式中 w_K^*——组分 K 的质量分数,定义为

$$w_K^* = \frac{\rho_K}{\sum_K \rho_K} \tag{7-152}$$

式中 R_K——由于化学反应引起的组分 K 的产生(或消耗)率以及多相反应产生的本组分的质量源;

I'_K——化学组分 K 的输运系数

$$I'_K = \rho D_K \tag{7-153}$$

式中 D_K——化学组分 K 对应混合气体的扩散系数。

将式(7-151)对整个 K 进行相加即得到整个流体的连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j) = \sum_K R_K \tag{7-154}$$

式中 $\rho = \sum_K \rho_K$; (7-155)

$\sum_K R_K$——颗粒反应引起的质量总源项,当无颗粒相反应时

$$\sum_K R_K = 0 \tag{7-156}$$

2. 动量方程(Navior-Stokes 方程)

动量方程的一般形式可写为

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j v_i) = -\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} + S_{v_i} \tag{7-157}$$

式中

$$\sigma_{ij} = p\delta_{ij} - \mu\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) + \frac{2}{3}\mu \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\delta_{ij} \tag{7-158}$$

而 δ_{ij}为罗内克-δ 函数

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \tag{7-159}$$

而 S_{vi}则包括了各种体积力与阻力在 i 方向的分量。在考虑多相流动时,多相流动间的作用力也反映在此项中。

3．能量方程

流体的能量方程可写为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h)+\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i h)=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial x_i}+\tau_{ij}v_j\right)+\rho q_r+F^{\bar{\omega}}V^{\bar{\omega}} \tag{7-160}$$

式中　方程左边——表示单位时间内单位质量流体总能源对时间的变化率；

方程右边第一项——热传导引起的单位体积能量变化；

右边第二项——作用在表面上的力（正应力和切应力）在单位时间内单位质量流体的功；

右边第三项——外界用热辐射、化学反应或其他方式传入的热量；

右边第四项——外力（如体积力）等做功。

对于现在所涉及的燃烧问题，流体为气体，还将涉及到气体的状态方程

$$\rho=\rho(p,T) \tag{7-161}$$

对于上面的方程，未知数与方程数相等，应该说该方程组是封闭的。只要适当地描述边界条件和初始条件，应能够解决任何流动的解。但是，在实际的自然界和工程装置中，流动往往是一种称之为湍流流动的运动，而湍流是在一个很小的湍流尺度上进行的。因此，求解这样一组方程就必须在湍流尺度的网格尺寸内进行，然而这是目前计算机容量及速度尚不能实现的。因此，求解湍流 Navior-Stokes 方程必须从其他方面寻求进一步的方法，这就是所说的湍流模型的方法。

7.7.3.2　湍流模型

如上所述，虽然流体力学的基本方程从形式上讲已经封闭而不必引入新的方程，但由于计算网络的限制，直接求解 N-S 方程是不可能的，因此人们依据对湍流的物理性质的研究采用了湍流模型的方法。

1．时均湍流运动方程的导出

为了求解 N-S 方程，将方程中的任一物理量用**平均量**和**脉动量**之和的形式来表示。并对上节的方程组进行时均，就获得了一组时均方程式，即

（1）时均连续性方程

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho m_K}+\overline{\rho' m'_K})+\frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho}\,\overline{v_j}\,\overline{m_K}+\overline{\rho}\,\overline{v'_j m'_K}+\overline{v_j}\,\overline{\rho' m'_K}+\\&\overline{m_K}\,\overline{\rho' v'_j}+\overline{\rho' v'_j m'_K})=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(P_K\frac{\partial \overline{m_K}}{\partial x_i}\right)+\overline{R}_K\end{aligned} \tag{7-162}$$

总连续性方程为

$$\frac{\partial\overline{\rho}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho}\ \overline{v_j}+\overline{\rho' v'_j})=\sum_K\overline{R}_K \tag{7-163}$$

（2）时均动量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho v_i}+\overline{\rho' v'_i})+\frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho v_j}\,\overline{v_i}+\overline{\rho}\,\overline{v'_j v'_i}+\overline{v_i}\overline{\rho' v'_j}+\overline{v_j}\overline{\rho' v'_i}+\overline{\rho' v'_j v'_i})=\frac{\partial}{\partial x_j}(\sigma_{ij})+\overline{S}_{v_i} \tag{7-164}$$

其中：$\sigma_{ij}=\overline{p}\delta_{ij}-\overline{\mu}\left(\frac{\partial\overline{v_i}}{\partial x_j}+\frac{\partial\overline{v_j}}{\partial x_i}\right)+\frac{2}{3}\overline{\mu}\frac{\partial\overline{v_i}}{\partial x_j}\delta_{ij}+\frac{2}{3}\overline{\mu'\frac{\partial\overline{v_i}}{\partial x_j}}\delta_{ij}-\overline{\mu'\left(\frac{\partial\overline{v_i}}{\partial x_j}+\frac{\partial\overline{v_j}}{\partial x_i}\right)}$ (7-165)

(3) 时均能量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho}\ \overline{h}+\overline{\rho' h'})+\frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho}\ \overline{h}\ \overline{v_j}+\overline{\rho}\ \overline{v'_j h'}+\overline{v_j}\ \overline{\rho' h'}+\overline{v_j}\ \overline{\rho' v'_j}+\overline{h'\rho' v'_j})$$

$$=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(k\frac{\partial\overline{T}}{\partial x_j}+\sum_K P_K\overline{h}_K\frac{\partial\overline{m}_K}{\partial x_j}\right)+\overline{S}_h \tag{7-166}$$

这样得到的时均方程可用以 φ 为标量参数的统一形式，即

$$\frac{\partial}{\partial t}(\overline{\rho}\,\overline{\varphi}+\overline{\rho'\varphi'})+\frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{\rho}\,\overline{v_j}\,\overline{\varphi}+\overline{\rho}\,\overline{v'_j\varphi'}+\overline{v_j}\,\overline{\rho'\varphi'}+\overline{\varphi}\,\overline{\rho' v'_j}+\overline{\rho' v'_j\varphi'})=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(P_K\frac{\partial\overline{\varphi}}{\partial x_j}\right)+\overline{S}_\varphi \tag{7-167}$$

此方程的求解，就必须对脉动量的乘积的平均量进行模化，从而获得方程的封闭，获得可解的微分方程，不同的湍流模型或湍流封闭模型都是对这些脉动量乘积的模拟。

2. 混合长度模型

Boussinesq 建议把湍流切应力 $-\rho\overline{v'_i v'_j}$ 表示为

$$\tau_T=-\rho\overline{v'_i v'_j}=\mu_T\left(\frac{\partial\overline{v_i}}{\partial x_j}+\frac{\partial\overline{v_j}}{\partial x_i}\right) \tag{7-168}$$

式中 μ_T——称为湍流的动力粘度，是引入的一个新概念。

这个概念类似于层流中的动力粘度 μ，是反映流场中各点的湍流状态的参数，但建议者没有提出求解 μ_T 公式，直到 1925 年普朗特提出混合长度模型，他假定

$$\mu_T=\frac{\tau_T}{\partial u/\partial y}=\rho l_m v_T \tag{7-169}$$

式中 l_m 和 v_T——分别代表混合长度和脉动速度，并定义

$$v_T=l_m\left|\frac{\partial\overline{u}}{\partial y}\right| \tag{7-170}$$

则有

$$\tau_T=\rho l_m^2\left|\frac{\partial\overline{u}}{\partial y}\right|\frac{\partial\overline{u}}{\partial y} \tag{7-171}$$

这样，只要求解 l_m，即可解决湍流流动的求解问题。对于 l_m，可用代数方程的

方法来确定其值，这种方法对于边界层问题获得了成功的应用。

3．单微分方程模型

代数方程方法的特点是简单，不必求解微分方程。但缺点是对有回流流动的情况并不成功，并且，当速度梯度为零的地方，按混合长度模型结论有 $\mu_T=0$，这与实际不符。为此，普朗特于 1945 年提出了针对方程(7-169)中的 $v_T \propto k^{1/2}$

即

$$\mu_T = C_\mu \rho k^{1/2} l \tag{7-172}$$

脉动动能

$$k = \frac{1}{2}(\overline{v_1'^2} + \overline{v_2'^2} + \overline{v_3'^2}) \tag{7-173}$$

问题的封闭就归结于确定 k 值问题，建立 k 的微分方程式，并求解 k，下面是一典型的方程形式

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\bar{k}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\rho}\bar{v}_i k) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho\overline{v_i'v_j'}/2 + \overline{\rho' v_i'} - \mu\frac{\partial kK}{\partial x_i}\right) - \\ \rho\overline{v_i'v_j'}\frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} + \beta\rho g_i\overline{Tv_i'} - \mu\left(\frac{\partial v_j'}{\partial x_i}\right)^2\end{aligned} \tag{7-174}$$

这个方程还不封闭，进行封闭后得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\bar{k}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\overline{\rho v_i}k) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu_e}{\sigma_k}\frac{\partial kK}{\partial x_i}\right) + G_i + G_b - c_D\rho k K^{1/2} l \tag{7-175}$$

其中

$$\mu_e = \mu + \mu_T,\quad \mu_T = C_\mu \rho k^{1/c} l \tag{7-176}$$

$$G_i = \mu_T\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right)\frac{\partial v_j}{\partial x_i} \tag{7-177}$$

$$G_b = -\beta g_k \frac{\mu_T \partial T}{\sigma_T \partial x_i} \tag{7-178}$$

单方程模型克服了代数模型的缺陷，在速度梯度为零的地方 μ_T 不为零，但用单方程模型封闭，必须预选给定 l 的代数表达式，对于复杂流动，给出适当的 l 表达式不是一件容易的事。

4．k-ε 双方程模型

从湍流的物理特性研究出发，湍流是由不同大小的涡团构成的，大涡团是脉动动能的主要涡团，小涡团则是用于耗散，对于混合长度 l，人们也导出了其守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho l) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i l) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu_T}{\sigma_T}\frac{\partial l}{\partial x_i}\right) + S_l \tag{7-179}$$

周培源等提出了脉动耗散能 $\varepsilon = k^{3/2}/l$ 的概念，导出了 k-ε 双方程模型，应用最广。

封闭后的 ε 方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu_T}{\sigma_T}\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i}\right) + \frac{\varepsilon}{k}(c_1 G_k - c_2\rho\varepsilon) \tag{7-180}$$

式(7-175)和式(7-180)组成的方程组,称之为 k-ε 双方程模型。

k-ε 方程成功地表示了许多流动过程,但尚存在一些问题,首先是强旋流问题的模拟不准确,这对于存在强旋流的许多燃烧问题的模拟方面显出其不足,原因在于模型对湍流各向同性的假设。为了使 k-ε 模型计算结果更近实际,许多作者都对 k-ε 模型进行修正。但这些改进只能用于特定的环境,对于炉内旋流流动则要用雷诺应力模型来代替 k-ε 模型。

5. 雷诺应力模型

直接对雷诺应力 $\tau_t = -\overline{\rho}\,\overline{v_i'v_j'}$ 进行建模,推出其输运方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\,\overline{v_i'v_j'}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k\,\overline{v_i'v_j'}) = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(C_s\rho\,\frac{k}{\varepsilon}v_k'v_l'\frac{\partial}{\partial x_l}\overline{v_i'v_j'}\right) -$$

$$C_1\frac{\varepsilon}{K}\left(\overline{v_i'v_j'} - \frac{2}{3}\delta_{ij}k\right) - C_2\left(p_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}G_k\right) - C_3\left(G_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}G_b\right) - \frac{2}{3}\delta_{ij}\rho\varepsilon + p_{ij} + G_{ij} \tag{7-181}$$

相应还可导出 $\overline{v_i'T'}$, $\overline{T'^2}$ 等输运方程。

对雷诺应力的直接求解,目前应用越来越多,但其耗费也大大增加了。而且计算内存与时间的大规模增加,式中常数项的增加都大大限制了其应用推广。

6. 代数应力模型

k-ε 模型与 Reynolds 应力方程模型比较,形式简单,但通用性差。而 Reynolds 应力方程模型则过于复杂,经济性差,人们开始寻求两者的折中方式,即所谓的代数应力模型,最早由罗迭(Rodi)提出,其思路是将应力的微分方程简化为代数表达式,简化的基本思路是将含导数的对流和扩散项线性地正比于湍流动能 k 的生成和耗散,则消去微分部分而得到代数关系式,后来,他又提出了一种平衡近似,即假定应力的产生与耗散达到局部平衡,即对流 + 扩散 = 零。即能获得整套封闭的方程组

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\,\bar{k}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\,\bar{v}_k k) = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho C_\varepsilon\,\frac{k}{\varepsilon}v_k'v_i'\frac{\partial kK}{\partial x_k}\right) + G_k + G_b - \rho\varepsilon \tag{7-182}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_k\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho C_\varepsilon\,\frac{k}{\varepsilon}\overline{v_k'v_i'}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}\right) + C_{\varepsilon1}\frac{\varepsilon}{k}(G_k + G_b)(1 + C_{\varepsilon3}R_f) - C_{\varepsilon2}\rho\varepsilon^3/k \tag{7-183}$$

$$\overline{v_i'v_j'} = (1-\lambda)\frac{2}{3}\delta_{ij}k - \lambda\,\frac{k}{\varepsilon}\left(\overline{v_i'v_k'}\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right) + \beta(g_i\,\overline{v_i'T'} + g_i\,\overline{v_j'T'}) \tag{7-184}$$

$$\overline{v_i'T'} = \frac{k}{C_{1T}\varepsilon}\left[(\overline{v_i'v_{1c}'})\frac{\partial T}{\partial x_k} + (1 - C_{2T})\overline{v_k'T'}\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + (1 - C_{3T})\beta g_i\,\overline{T'^2}\right] \tag{7-185}$$

$$\overline{T'^2} = -2R\,\frac{k}{\varepsilon}\overline{v_k'T'}\frac{\partial k}{\partial x_k} \tag{7-186}$$

这个方程组保留了湍流各向异性的基本物理特征，方程数也大量下降。这种方法已日益受到重视。当然还有待于更多的计算和验证。

目前工程上应用最广的仍然是 k-ε 模型。

7.7.4　两相流及颗粒湍流扩散

7.7.4.1　两相流动的基本描述方法

煤的燃烧的所有过程几乎都涉及到复杂的两相流动问题，两相流动描述的正确与否直接影响燃烧过程的描述的正确性。

对于两相流动的模拟方法，主要分成两大类，一类是拉格朗日方法，一类是欧拉方法，最早进行两相流研究的是拉格朗日方法。但由于用确定性轨道方法，很多物理现象，特别是颗粒在气流中的扩散问题得不到解决，而开始引人们走向欧拉方法和对拉格朗日方法的改进。

欧拉法把颗粒相和连续相都作为连续流体来处理，即颗粒相与连续相之间作为互相贯穿的连续介质。当颗粒相的特性可以用某种流体相来描述时，这种模型提供了一种简洁的方法。但对于尺寸分布广泛的问题，就必须引入多个“流体”相，以计入颗粒相不同历史的影响。而发现耗时和耗内存的大大增加，对于颗粒的湍流扩散问题，采取了气相相同的处理方法只是对不同的颗粒相采用了扩散系数的修改。

欧拉方法的连续介质假设本身就是一种考验，用于现在的过程还有不少问题。为解决拉格朗日方法不能考虑湍流扩散的问题，Tchen，Hinze 等在 20 世纪 60 年代即探讨了颗粒湍流扩散问题。从 20 世纪 70 年代中期以来，对于颗粒的湍流扩散问题由于 k-ε 模型的进一步改进而获得了更好的发展，典型的方法有三种：

①采用加入“湍流漂移速度”或“漂移力”的方法。②用 Monter-Carlo 的统计随机涡的方法。③岑可法等发展起来的 FSRT 法，在实践中都获得了成功。

拉格朗日法的引入在数值计算上困难不大，在物理上更易考虑颗粒相与连续相间的物理作用(传热、传质和阻力等)，显示了其优越性。

拉格朗日法的一个缺点是其结果无法直接与实验比较，为了得到平均的空间特性，必须引入大量颗粒分组而使计算量大大增加。

欧拉法与拉格朗日法对处理湍流扩散方面有同样的困难，而在数学上拉格朗日法显示了其优越性，在考虑相间相互作用方面也显得概念清楚，模型直观上也更接近物理实际。

一般地，可以对稀相流动过程提出以下假设：

1) $V_p/V_g<1\%$。

2) 颗粒碰撞不频繁。

3) 单个颗粒的传热、传质、阻力系数不直接受邻近颗粒影响。

4）颗粒的传质、传热和阻力系数与颗粒相体积份额和体积无关。

值得指出的是，这些假定并不意味着可以看作颗粒是单颗进入“环境”，因为“环境”受到颗粒群总体影响而改变了连续相的整个结构。

除了上面提出的颗粒的湍流扩散，颗粒群与湍流的相互作用还有重要的一个方面是分散相的存在对湍流特性的修正和影响。

用拉格朗日方法处理稀相问题，对气相场采用欧拉法，对相间传输采用有限的传输特性，在气相方程的源项中加入颗粒的源项。

最早进行气-固两相问题的完整尝试可以追溯到1967年给出的PSIC法，PSIC的主要思想是：

首先解无颗粒存在时的气相场，在此场中求解各组颗粒的轨迹，沿轨迹求颗粒尺寸、速度、温度等经历变化，在气相单元边界上记录质量，动量和能量、组分，提供气相求解的源项，再解气相场，反复直到收敛。

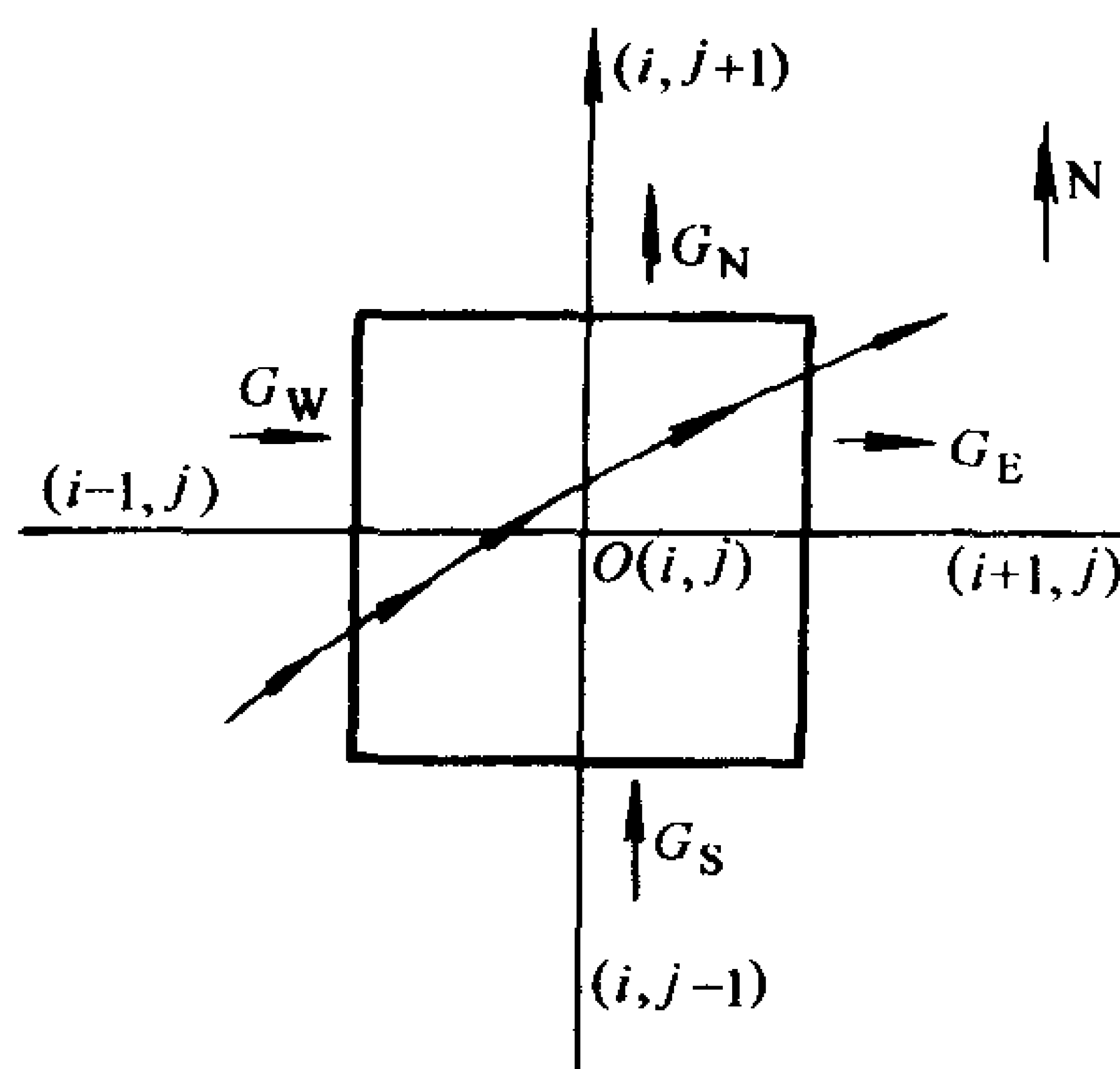


图 7-31 PSIC 法示意图

颗粒源项的求法以连续方程为例，如图7-31所示，对单元(i,j)取质量平衡有

$$G_N - G_S + G_E - G_W + \Delta m_p = 0 \tag{7-187}$$

式中 Δm_p——由PSIC法求得颗粒质量源项；

$\Delta m_{p,i}$——用每个颗粒的进出单元的质量差全部相加而得。

$$\Delta m_{p,i} = n_i(m_{di,out} - m_{di,in}) \tag{7-188}$$

$$\Delta m_p = \sum_{i=1}^{l} \Delta m_{p,i} \tag{7-189}$$

式中 l——初始尺寸组数；

n_i——第 i 组具有的颗粒数。

对于动量，能量方程，得到的方法类似。

7.7.4.2 颗粒的湍流扩散研究的背景

颗粒相与湍流的相互作用表现在下列三个方面：

1）离散相本身的湍流输运（湍流扩散）。

2）由于离散相存在的输运特性对连续相湍流特性的修正。

3）湍流脉动引起的相间传输率特性的修正。

对于颗粒相的湍流扩散，最早相间的传输看作线性，用Stokes阻力规律来表示，颗粒在运动中保持在流体微团中，方法明显的缺点是：

1）实际流动 Re 是 10^2 量级，与 Stokes 假定不符合；

2）颗粒与流体有相对速度并不随微团一起行动，即颗粒与湍流涡团作用只在一定时间内，而且轨迹不同。

为了考虑这样一种颗粒扩散，Jurewicz 提出了一种方法，在离散相的拉格朗日方法上加上了一个"有效扩散速度"或"扩散力"，扩散速度用经验的湍流扩散系数与颗粒相的浓度梯度相关联

$$v_p = v_{pJ} + v_{pd} \tag{7-190}$$

式中　v_{pd}——扩散速度，而其值可求

$$v_{pd} = P_{p,T}\nabla\rho_p \tag{7-191}$$

式中　ρ_p——堆积密度，而不是颗粒的真密度；

$P_{p,T}$——颗粒的湍流扩散系数。

定义

$$P_{p,T} = \nu_{p,T}/\sigma_{p,T} \tag{7-192}$$

式中　$\nu_{p,T}$——颗粒湍流运动粘度；

$\sigma_{p,T}$——颗粒湍流 Schmidt 数。

建立 $\nu_{p,T}$与 $\nu_{g,T}$的关系有

$$\nu_{p,T} = \nu_{g,T}[1 + (t_p/t_T)]^{-1} \tag{7-193}$$

式中　t_p——颗粒的松弛时间；

t_T——湍流的时间尺度，有：

$$t_T = 1.5C_\mu k/\varepsilon \tag{7-194}$$

上面方法中，引入了一些经验的系数，如 $\sigma_{p,T}$的确定，带有人为性，另外为了求得 ν_{pd}，还必须知道颗粒的体积密度 ρ_p，可由欧拉方法求解的方法，即

$$\rho_p = \alpha_p \overline{n}_p \tag{7-195}$$

式中　$\overline{n}_p$——颗粒的数密度，则有

$$\overline{\nabla} v_j \overline{n_j} - \nabla \overline{p_j} \nabla \overline{n_j} = 0 \tag{7-196}$$

这就又回到了欧拉方法，人们开始为寻求更简易的方法来处理这一问题而努力。各种随机方法的出现就是这种努力的结果。

分散项中的颗粒在流场中运动，与一连续不断的"湍流涡"相互作用，用随机步长来计算，在一个特殊"涡"内特性认为是平均的，但随不同涡而变化，涡的特性由连续相获得。理论上讲，这种方法只要能充分描述场的特性，是严格正确的，问题是对连续相的描述仍需要模化。

目前对于颗粒相的处理也有了深入的研究，提出了许多描述多相流动的理论模型，如无滑移连续介质模型，小滑移连续介质模型，滑移-扩散连续介质模型，分散颗粒群随机轨道模型，分散颗粒群脉动频谱随机模型等等。表 7-8 是这些模型的思想方法。

表 7-8 两相模型

名　称	主要思想方法
无滑移模型	颗粒相类似于流体相的组分 SIMPLE 法
小滑移连续介质模型	颗粒相为连续介质，颗粒与流体间存在湍流扩散 SIMPLE 法
滑移-扩散连续介质模型	颗粒相为连续介质，颗粒与流体间存在相对运动和湍流扩散，IPSA 法
分散颗粒群轨道模型	单独考察颗粒的运动轨迹，无湍流扩散 PSIC 法
分散颗粒群漂移速度和漂移力修正模型	以漂移速度或漂移力对湍流扩散进行修正，从而修正颗粒轨迹，欧拉法结合拉格朗日法
用随机的方法确定初始轨道并考虑扩散，欧拉法＋拉格朗日法＋随机法	以傅里叶级数来模拟气流的湍流脉动，考虑了相对运动、脉动频谱、湍流扩散和随机轨道

7.7.4.3 模型描述

1．随机方法

涉及湍流与离散项的相互作用，首先碰到的问题是湍流涡团的大小确定，目前普遍用 k-ε 模型的值来确定。

涡的尺寸
$$l_m = C_\mu^{3/4} k^{3/2}/\varepsilon \tag{7-197}$$

涡的寿命
$$t_m = l_m/(2k/3)^{1/2} \tag{7-198}$$

以上 l_m 和 t_m 的选取显然是十分武断的，对于湍流与离散相的相互作用的这一问题，应当建立在对湍流涡团的进一步了解上，流场中的气体湍流脉动速度平均值，则从 k-ε 出发，有

$$\sqrt{\overline{u'^2}} = \sqrt{2/3k} \tag{7-199}$$

任意方向的气流瞬时速度

$$u_g = \overline{u_g} + \sqrt{\overline{u'^2}}\,\xi \tag{7-200}$$

式中　ξ——随机数，计算包括某个尺寸 d_i 的颗粒具有 l_m 尺寸；

　　u'——速度。

t_m 的生存时间内的作用，作用的可能是 d_i 在 t_m 内穿越了 l_m，则作用时间按穿越时间确定，如果 t_m 时间内 d_i 颗粒一直在 l_m 内，则以涡的寿命 t_m 为作用时间，颗粒的穿越时间为

$$t_r = -t_m \ln\left(1 - \frac{l_m}{t_m |v_g - v_p|}\right) \tag{7-201}$$

当 $l_m > t_m |v_g - v_p|$ 时，上式无解，则意味着颗粒不能穿越涡团，则随机步长取为 t_m。

2．脉动频谱随机方法（FSRT 模型）

上面的方法用涡团的湍流脉动速度，涡团尺寸和涡团的寿命来描述一个湍流场，并以此与颗粒的相互作用来考虑颗粒的湍流扩散，取得了一定的成功，但是对于气流场的描述由于受到湍流模型的发展的影响使对涡团特性的选取带有武断性。

岑可法等基于对湍流的分析，提出了 FSRT 模型（Fluctation-Spectrum-Random-trajectory Model），称为脉动频谱随机轨道模型。

该方法认为：湍流实际上是由具有各种不同周期、振幅和方向的三元脉动随机地组合在一起的结果，每一个湍流涡团有着不同的脉动频率、频谱、振幅和方向等。以周期性脉动气流近似的代替湍流，研究颗粒在这种气流中的行为发现，在不同脉动频率下，同一尺寸的颗粒运动轨道随着脉动频率的增加而上下脉动次数也随着增加，但脉动辐度减少。若脉动的相对振幅增加，则颗粒脉动幅度也随着增加，在一定的脉动频率和脉动振幅的气流中，小尺寸的颗粒（$d_p < 5\mu m$）将随气流脉动飘扬，但随着颗粒直径的增加，颗粒脉动将受到惯性力的作用而衰减，当颗粒尺寸较大时（$d_p > 100\mu m$），基本上颗粒将不随气流脉动或脉动很小而很快衰减。这些分析可见，不同尺寸的颗粒在湍流脉动气流中扩散运动的情况是不同的。同时湍流的结构（如脉动频率、频谱、振幅和方向等）对颗粒的湍流扩散将有很大的影响。FSRT 模型正是基于这样的分析而提出的模型，模型对气相湍流场还是用 k-ε 方程来求解，并用随机的傅里叶级数来模拟气流的湍流脉动速度，这种随机的模拟方法考虑到气流湍流脉动频谱和频率的影响，而且还考虑到方向的随机性。此时的气流瞬时速度

$$v_g = \overline{v_g} + v_g' \tag{7-202}$$

v_g'即可用傅里叶级数来表示，对于一个二维问题，有

$$u_g' = \sum^{n} R_1 u_i \cos(i\omega_i t - R_2 \alpha_{i,\mathrm{I}}) \tag{7-203}$$

$$v_g' = \sum^{n} R_3 v_i \cos(i\omega_i t - R_4 \alpha_{i,\mathrm{II}}) \tag{7-204}$$

式中　R_1, R_2, R_3, R_4——四个随机数；

$\alpha_{i,\mathrm{I}}$、$\alpha_{i,\mathrm{II}}$——脉动相对角；

u_i, v_i——ω_i 下的湍流脉动幅值，可由 ω_i 角频率下的湍流脉动能量分布百分比 K_i 来定出：

$$u_i^2 = K_i \overline{u'^2} \tag{7-205}$$

$$v_i^2 = K_i v'^2 \tag{7-206}$$

式中　$\overline{u'^2}$、$\overline{v'^2}$——可由湍流模型确定。

积分步长仍用随机模型所述方法所确定，即有

$$\Delta t = \min(t_m, t_r) \tag{7-207}$$

7.7.5 炉内辐射

要了解燃烧室内的流动，燃烧过程，很重要的目的仍然是其传热特性。借助计算机进行燃烧室的火焰传热过程的数值，所用到的能量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j h)=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial x_i}+\tau_{ij}v_j\right)+\rho(q_r+q_c)+FV \quad (7\text{-}208)$$

式中　q_c——化学反应率，通过湍流燃烧模型方法可以给予确定；

q_r——辐射换热率，则是本书讨论求解的值，在煤燃烧过程中，其火焰传热过程中，辐射换热占有相当大的比例。

7.7.5.1 燃烧室中的热辐射

火焰热辐射性质，主要与介质的吸收和散射能力相关联。在燃烧室中的**辐射介质**主要是气相、颗粒项、非发光和发光颗粒。

气体辐射主要由 CO_2 和 H_2O 等三原子气体组成，其他一些组分对于目前的研究是不重要的，在常用的温度范围，气体的吸收系数可表示为

$$K_a=\left[\frac{0.78+1.6p_{H_2O}/p_g}{(p_{H_2O}+p_{CO_2})/p_g}-0.1\right]\times(1-0.37)\frac{T_g}{1000}(p_{H_2O}+p_{CO_2}) \quad (7\text{-}209)$$

式中　p_g——气体静压；

T_g——气体温度；

p_{H_2O}、p_{CO_2}——分别为 H_2O、CO_2 气体分压。

气体的散射系数为 $K_s\approx0$。

对于颗粒相的辐射就要复杂得多，一般用一个总的吸收系数 K_a 和散射系数 K_s 来表示。

$$K_a=Q_a a_\Sigma \quad (7\text{-}210)$$

$$K_s=Q_s a_\Sigma \quad (7\text{-}211)$$

式中　Q_a、Q_s——分别为吸收衰减系数和散射衰减系数，由灰粒和焦炭的实验研究确定。在本模型中取：

$Q_{a,a}=0.57$　　$Q_{a,C}=0.84$

$Q_{s,a}=0.09$　　$Q_{s,C}=0.16$

a_Σ——单位体积介质中所有颗粒在射线方向的总投影面积，当在单位体积内的颗粒尺寸可用单一的尺寸 d 来表示时，则有

$$a_\Sigma=w^*\frac{\rho_g}{\rho_p}\frac{1.5}{d} \quad (7\text{-}212)$$

式中　ρ_g——气体的密度，单位为 kg/m³；

ρ_p——颗粒的密度，单位为 kg/m³；

w^*——颗粒在气体中的质量分数(%);

d——颗粒尺寸,单位为 m。

对于真实的燃烧室模型困难在于获得正确的 w^* 和 d 的数据,这涉及复杂的两相流运动和燃烧。

已知 K_a,K_s,即可得到 I_λ 在所求方向 S 的变化:

$$\frac{dI_\lambda}{dS} = -(K_{a,\lambda} + K_{s,\lambda})I_\lambda + K_{a,\lambda}I_{b,\lambda} + \frac{K_{s,\lambda}}{4\pi}\int_0^{4\pi} I_\lambda d\Omega \qquad (7\text{-}213)$$

对于 λ 和 Ω 上积分有

$$q_x^+ = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} I_\lambda \cos\theta d\Omega d\lambda \qquad (7\text{-}214)$$

由于体积在 S 方向的辐射热流

$$q_r = -\left(\frac{dq_x^+}{dS} - \frac{dq_x^-}{dS}\right) \qquad (7\text{-}215)$$

式中

$$\frac{dq_x^+}{dS} = -(K_a + K_s)q_x^+ + K_aE_b + \frac{K_s}{2}(|q_x^+| + |q_x^-|) \qquad (7\text{-}216)$$

$$\frac{dq_x^-}{dS} = +(K_a + K_s)q_x^- - K_aE_b - \frac{K_s}{2}(|q_x^+| + |q_x^-|) \qquad (7\text{-}217)$$

注意到 q_x^+ 是一个定积分,因此能量方程(7-208)就成了一个复杂的微分积分方程,增加了求解的难度。

目前常用的求解方法包括 Hottel 区域法,热流法和概率模拟法。

7.7.5.2 辐射传热的模型

目前,有三种辐射传热模型比较流行。热流法(Heat flux)、区域分析法(Zone Analysis)和蒙特卡洛法(Monte-Carlo),这三种模型各有特点。热流法计算辐射换热较为简便,它回避了辐射换热的空间积分运算,转化成为单一的微分运算,把微元体和周围的复杂辐射换热简化为几个沿座标轴方向的辐射热流。这种方法虽然便于把燃烧室划分为很多个微元体来进行运算,但是在辐射换热的简化原理上不够完善,会引起相当大的误差。用区域法计算辐射换热,实际上是解复杂的积分方程组,考虑了各区域在周围各方向都有辐射能射来并进行辐射换热。该方法在原理上是较好的,但由于计算工作量很大,为节约时间,实际上只能把燃烧室分为几个较大的区域,每个区域中的温度事实上是相当不均匀的,这就会引导起误差。所以区域法应用于燃烧室内传热过程的工程计算工作量较大。

为了既能反映微元体和周围各方向都进行辐射换热的实质,又不必做复杂多重积分运算,辐射换热率模拟的计算方法——蒙特卡洛法应运而生。用概率模拟法来计算重积分项,就是采用概率方法来统计燃烧室内所有微元体,它们离散发射 N 根能束并被某一个微元所吸收的辐射能量,从而最终能够了解整个系统的辐

射传热分布。使用概率模拟法的另一个突出优点就是网格数相同时，概率模拟比区域法所需的计算工作量要小得多。

1. 热流法

热流法的特点是将复杂的、不均匀的、多向的界面辐射热流 q_x^+ 和 q_x^- 用均匀的界面辐射热流来代替，并取其平均值，有

$$q_x = (|q_x^+| + |q_x^-|)/2 \tag{7-218}$$

则辐射换流为

$$q_x = -2K_a(q_x - E_b) \tag{7-219}$$

对于二、三维问题，则有四热流法、六热流法，即有

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{K_a+K_s}\frac{dq_x}{dx}\right) = K_a(q_x - E_b) \tag{7-220}$$

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{1}{K_a+K_s}\frac{dq_y}{dy}\right) = K_a(q_y - E_b) \tag{7-221}$$

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{K_a+K_s}\frac{dq_z}{dz}\right) = K_a(q_z - E_b) \tag{7-222}$$

热流法的特点是简单而且计算量少，但对于具有强烈辐射的区域，热流法的假设明显存在与事实不合之处而引起较大的误差。

2. 区域法

最早由 Hottel 等提出的区域法，将整个燃烧室划分成若干个区域，把壁面划分成面积区，假定在区域内的温度和物性都是均匀的，按照各区域直接和周围进行空间辐射换热来计算。

由于区域法考虑了一个区与其他所有区域的辐射换热关系，从原理上讲显然有其正确性，特别是当将区域划分足够小的时候。

但是因为区域法需要求解各个区域间的辐射交换面积，等于是直接求解多个重积分，占用了大量时间，所以对于只可能分成少数区域的时候，才有较好的实用意义。

3. Monte-Carlo 概率模拟法

热流法忽略了空间运算而获得方程的简化，但降低了计算精度，而区域法则直接计算积分，工作量大。

概率模拟法是建立在**离散发射法**的基础上，所谓的离散发射法即是把每一个微元体向周围发射的辐射能量按空间角分为若干等分(如 N_i 个)，则每一个空间角大小为 $4\pi/N_i$，将全部燃烧室划分为 M_x 个体积微元和 M_s 个面积微元(壁面)，则就可以在体积和面积上对所有的微元发射出的辐射能量进行“吸收”，从而获得每个微元的能量方程辐射换热项。概率模拟法在上面的基础上，在所有方向上“发射”并进行跟踪，当 N_i 取得一定大，则模拟可以相当的正确。它的特点是具灵

活性、通用性、准确性(可以随 N 增加而与区域法相匹配),而且对于复杂几何形状的燃烧室适应性也很强,因此越来越受到重视,缺点是为了获得足够的精度,仍需要大量的计算次数,而经济性不如热流法。

7.7.6 煤粉火焰模型求解及示例

7.7.6.1 求解方法

由于燃烧通用模型提出的各基本方程和模型具有不同的守恒特性,必须采用不同的计算方法。这样就要求采用结构化的程序设计方法,对于相关的方程组,采用相同的数值解法进行求解,组成程序模块,在不同的程序模块之间采用公用的程序块进行连接。

这种方法可以允许进行新的子模型和改进的子模型的试验,这只需要更换指定的模型块或增加新的模型块即可。在某些应用中,不需要所有的模型块,而这可用简单的办法消除该模块即可。该方法被用于发展通用模型中,并且获得了许多有用的结构。如,由流动和湍流燃烧组成的程序,可以解决气相燃烧问题;流动加上颗粒轨道组成的程序,是充分藕合的两相流的计算程序;流动和辐射传热构成的程序,可以试验各种不同传热的模型和参数;最后在所需程序中,可以用来试验和计算感兴趣的各种量。

所有的因变量和有用的参数都合理地存放于公用程序中,以便供全部模型块使用。模型的基本原则是:*最新算出的值保留在公用程序块中,以备需要时调用。*

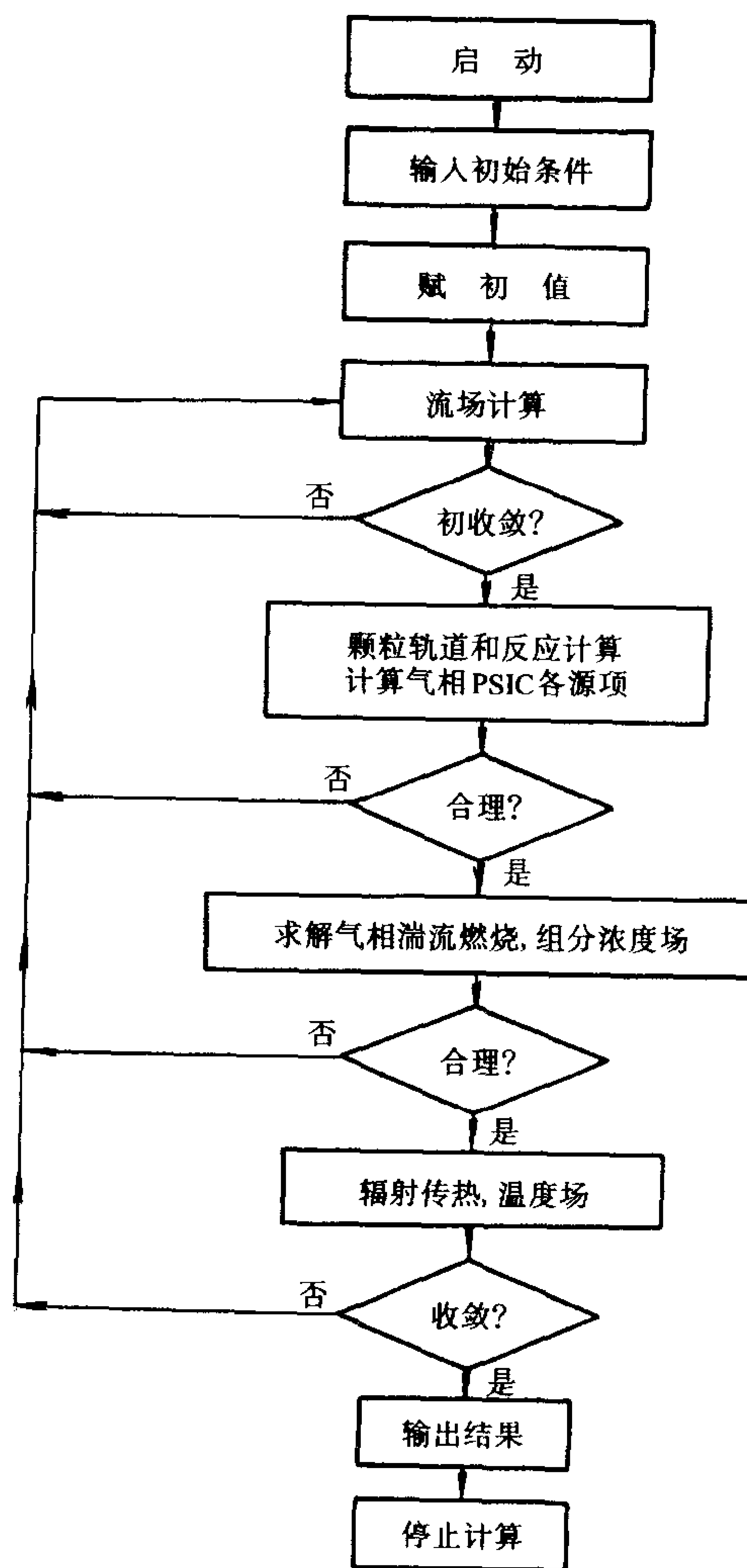


图 7-32　求解流程框图

图 7-32 示出了求解流程框图,在流场计算,两相流计算,气相湍流燃烧和辐射传热几个方面的计算组成在一起。从流程看,首先作流场解,其中的速度分量、压力、有效气体粘度、湍流能

量及其耗散率方程用流动模型解出，使用初始赋于的密度（或混合物分子量和温度），而不考虑与固体煤粒的相互作用问题。所有描述颗粒质量及动量藕合的源项由 PSIC 置初值为 0，并且保留该值直至 PSIC 被调用为止。这些部分解仅是试探解，后面还要反复修正。在开始时，不花费很多时间去获得一次解，而让全部变量慢慢地向完全解的方向移动，这是非常重要的。

在给定一个合理的，收敛的流场，调用颗粒两相流的计算，首先只考虑动量藕合，而不考虑燃烧和反应，这个藕合通常是很微弱的。但是，若在入口处煤与气之间存在着很大的速度差，则在流动与两相流动之间迭代几次，再加上颗粒反应，这时再调用气相湍流燃烧、修正气体温度、化学组成，混合物分子量及流体质量密度。在开始使用气相湍流燃烧程序时，可以根据进气是预混的还是未混合的来选择两种不同的方法。迭代直接开始去计算需要的平衡态解或化学动力学解。这样迭代计算，如果收敛且计算结果合理，则可将辐射换热加入到循环之中，最后，要利用各个模型的最精确的公式，得到满足全部方程及边界条件的最终稳定解。

7.7.6.2 模型计算结果示例

1. 杨伯翰大学一维模型计算结果

杨伯翰大学针对一维煤粉燃烧与气化发展了一个 DICOG-1 模型，DICOG-1 是针对一维的实验室规模的燃烧室的情况进行的，主要目的是：

1）弄清煤粉燃烧中基本的速度限制过程以及主要实验参数对这些速率的影响。

2）对煤粉燃烧炉内部各处浓度和温度提供基本的实验测量数据。用 DICOG-1模型预示了燃烧器的特性。图7-33表示给定条件下模型预示结果和煤

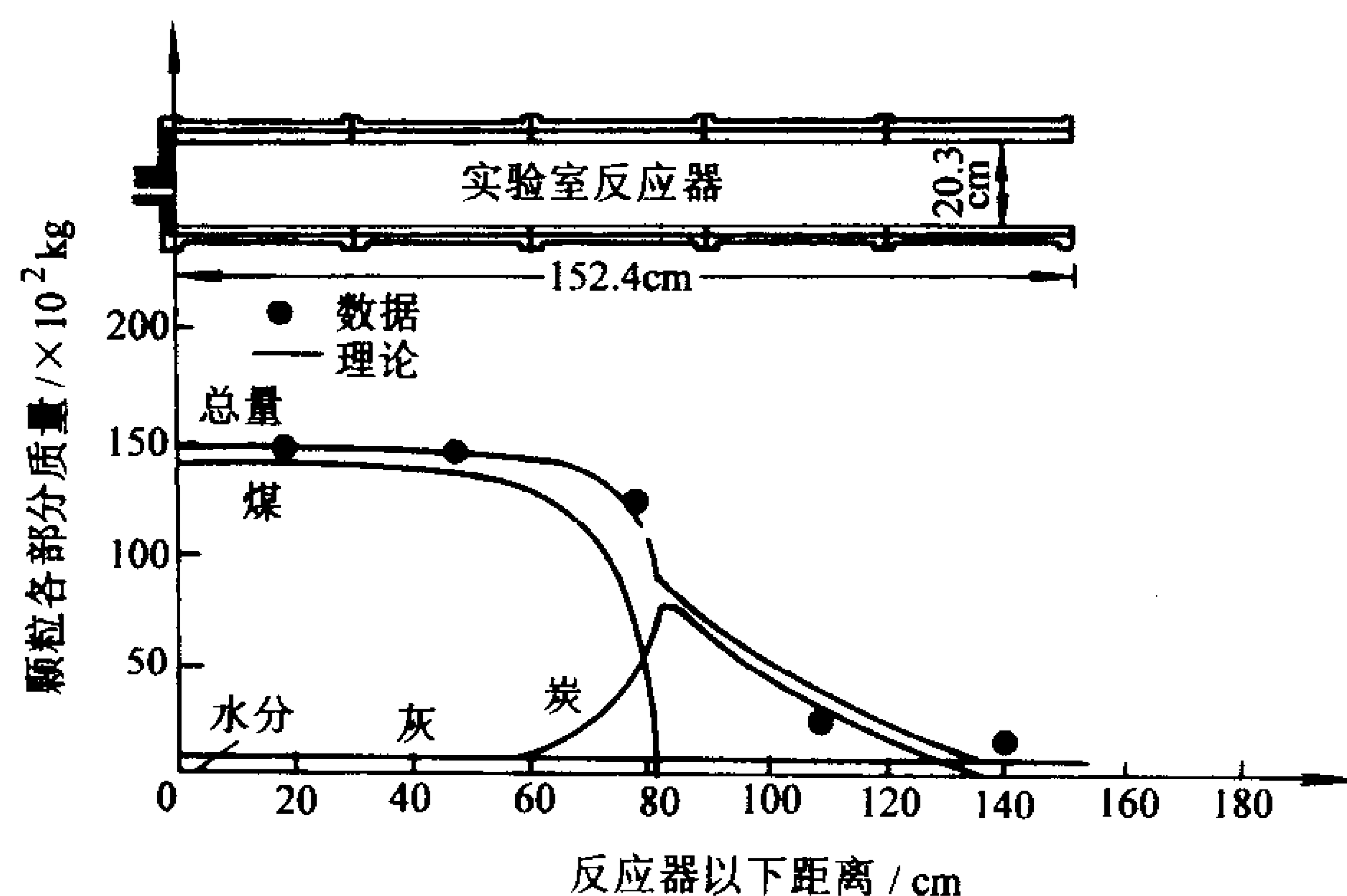


图 7-33　煤粒燃尽的预示值和实验结果

注：输入条件是，一次风：温度为 356K，速度为 30m/s，固体供料 40%，煤粒直径为 60μm，进口直径为 15.9mm；二次风：温度为 589K，速度为 33m/s。

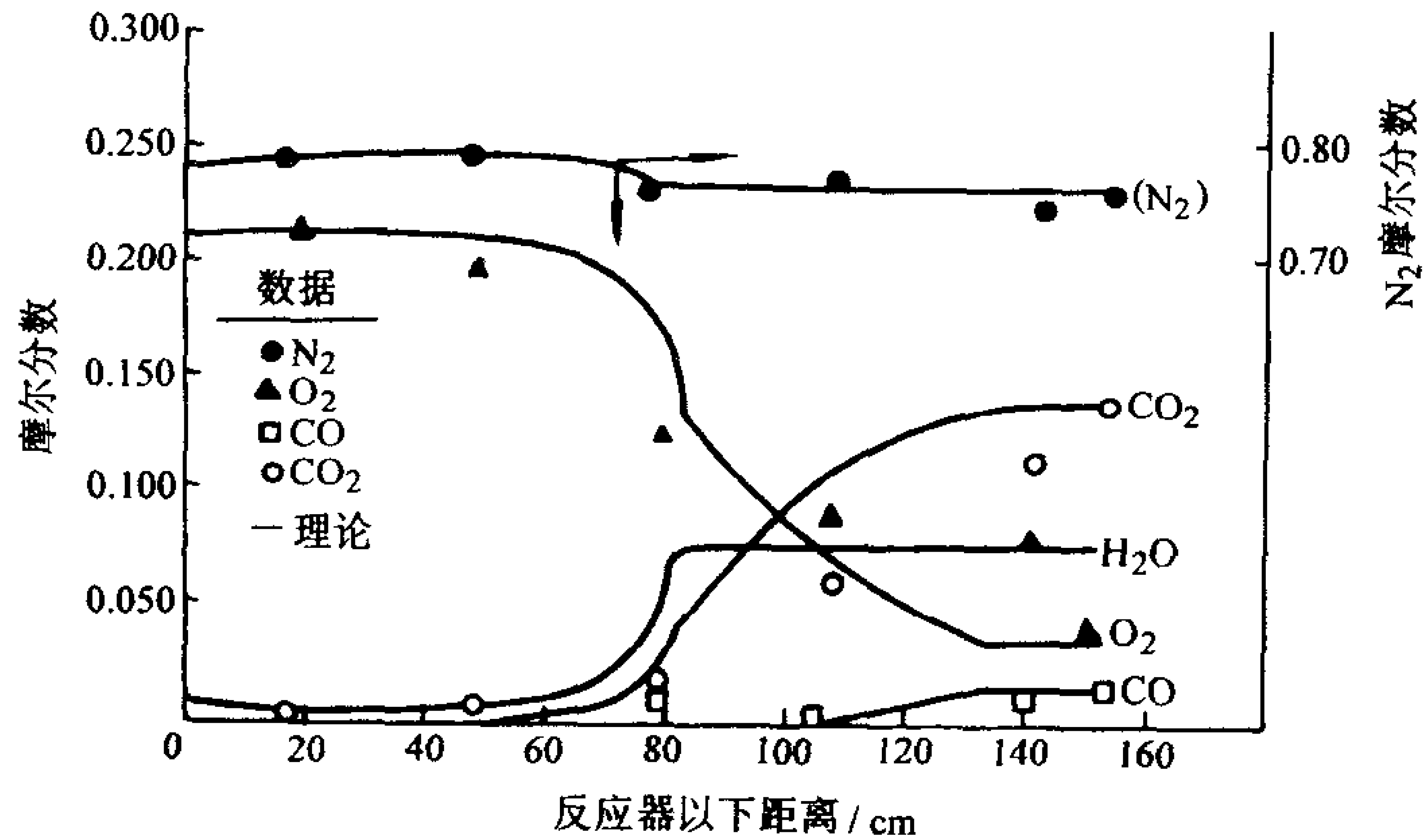


图 7-34 气体成分的预示和测量结果

粉燃尽的实验测量结果，以及总的燃尽速率之间的比较，它们都表示为反应器长度的函数。该模型预示了煤各组分的部分质量。模型的预示与实验测量的燃尽情况符合很好。同样，图 7-34 表示了实验测得的气体成分的实验点，把它标在用模型所预示的各分布曲线上，其输入条件就是图 7-33 中所给出的那些条件。

2. 二维模型计算及结果

杨伯翰大学在一维计算的基础上，展开了二维反应器的程序编制与计算(Pulverized Coal Gasification and Combustion, 2-dimensional)(简称 PCGC-2)。计算也是针对实验室中的煤粉燃烧及气化的二维反应器(图 7-35)。实验工况为：一次风流量 13.7kg/h，流速 29.3～30.5m/s，风温 350K；二次风流量 107～130kg/h，流速 34.5～55m/s，风温 589K；供粉量 13.7kg/h；过剩空气系数 1～1.15；一次风管径 16mm；反应器直径 203mm；旋流数 0～6。所用煤含水分 4.5%～25%，对气相湍流用 k-ε，但考虑颗粒削弱气相湍流粘性的作用，乘以$[1+\rho_p/\rho]^{-1/2}$的因子，其中，$\rho_p=\sum_k \rho_k$为颗粒表观密度，此修正一般小于 5%。对气相湍流反应用局部瞬时平衡加上简化 PDF 的模型，但对 NO_x 生成问题则用有限反应率模型，对颗粒群用拉格朗日处理法，

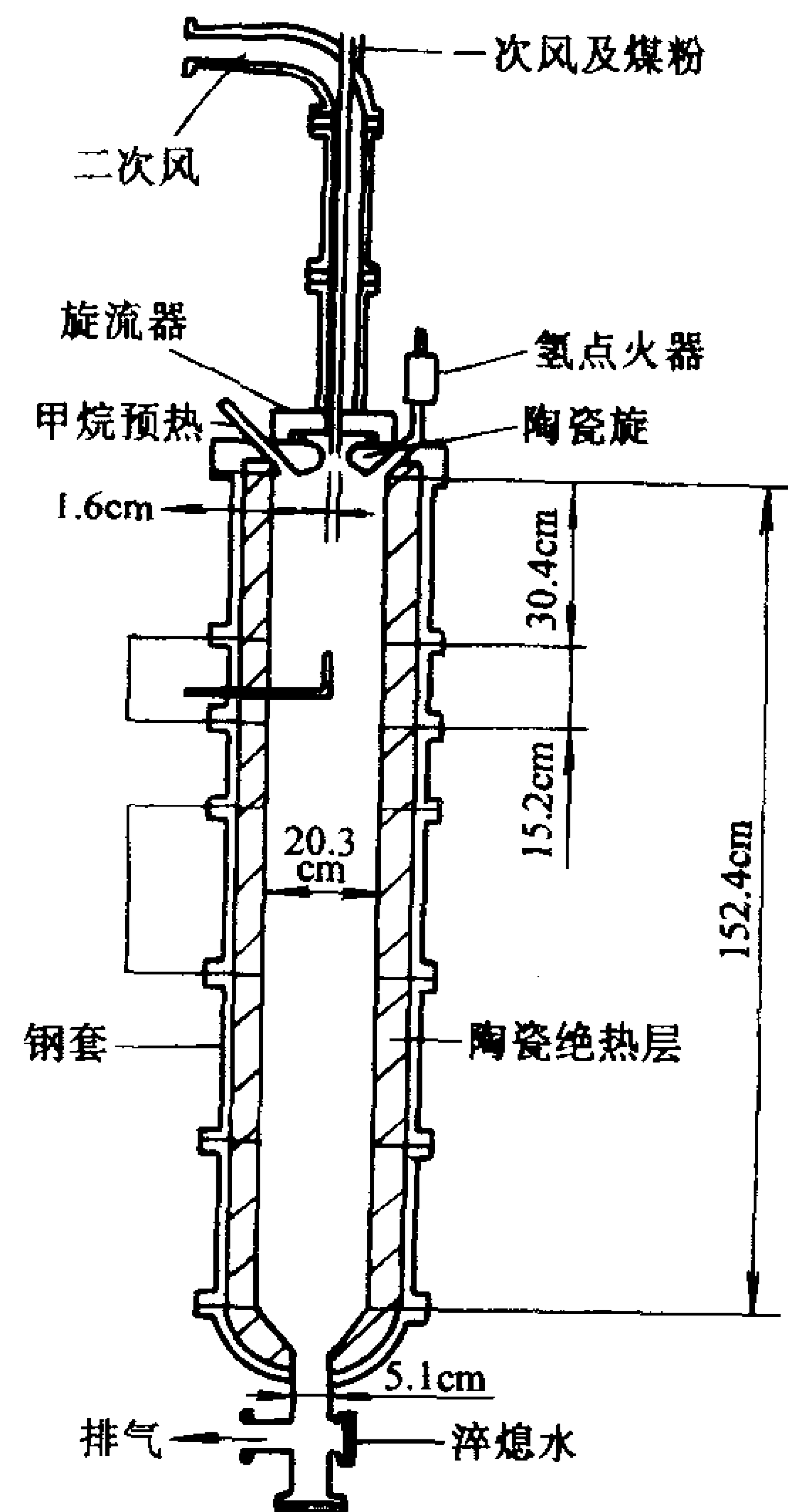


图 7-35 煤粉燃烧与气化二维反应器

按初始粒径分布分成 3 至 5 组，每级又分成 5 个初始位置供入，共有 15 至 25 条轨

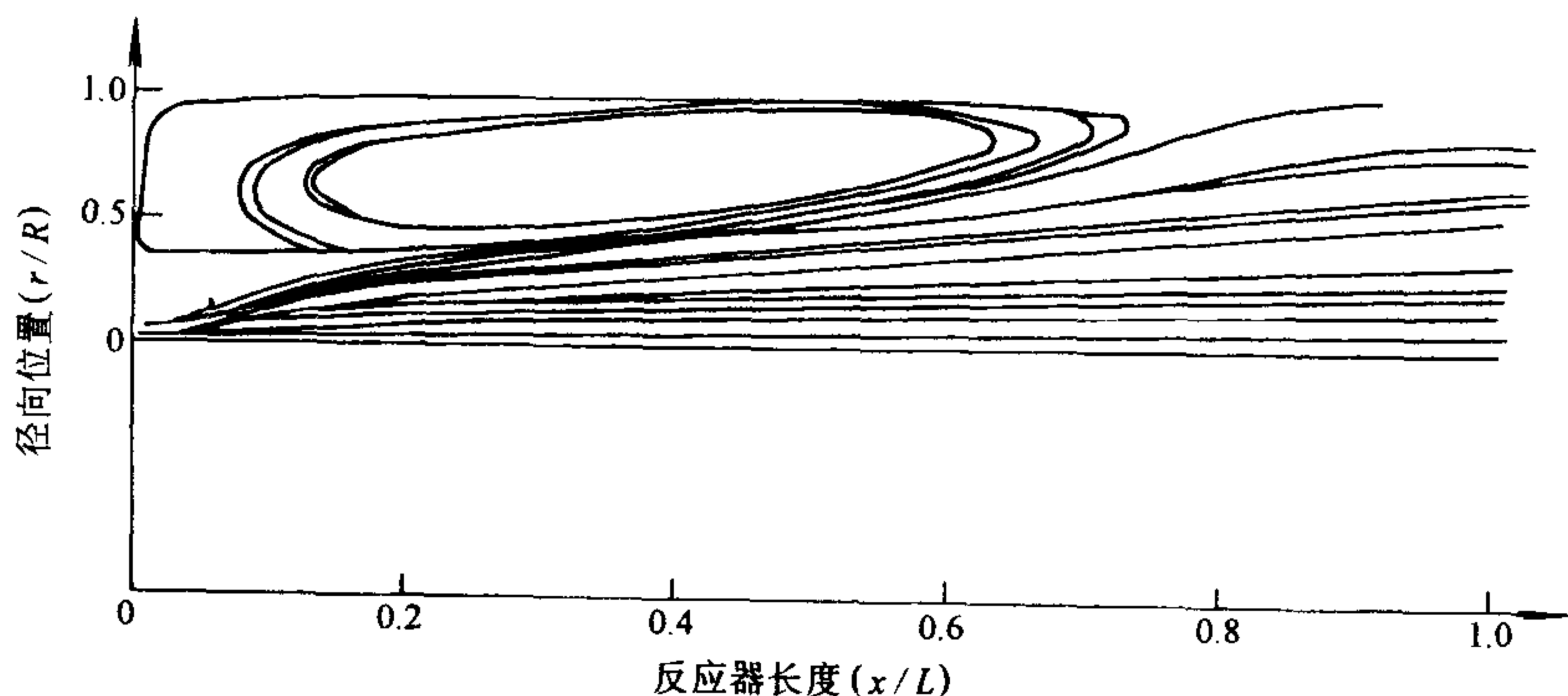


图 7-36 煤粉颗粒轨道

道。采用“扩散速度”概念来修正颗粒轨道，煤的热解用双挥发反应模型，焦炭燃烧用半径验的扩散-动力模型，对辐射用四热流模型，气相场用 TEACH 程序求解。图 7-36～图 7-39 为计算所得冷态颗粒轨道，冷态的颗粒质量流分布，次烟煤燃烧时 O_2 与 CO_2 浓度的径向分布及煤粉火焰中气体温度分布，由图 7-36 可以看出某些颗粒被卷入回流区中产生回流运动的情景。

当
$$\sigma_p=\frac{v_\lambda}{D_p}=0.35$$

(通常取 σ_p 为 0.7)时，计算所得冷态颗粒质量流分布(按无滑移欧拉模型算出)与实验数据接近(图 7-37)，但在离进口较近的 $x=0.18$m 的截面上轴线附近计算值与实测值有明显差别，煤粉燃烧过程的计算结果大致接近于实验结果，但仍有显著差别(图 7-38 和图 7-39)。PCGC-2 程序还用于计算颗粒的冷态流场和无颗粒的气相燃烧，其结果与相实测结果符合得较好。

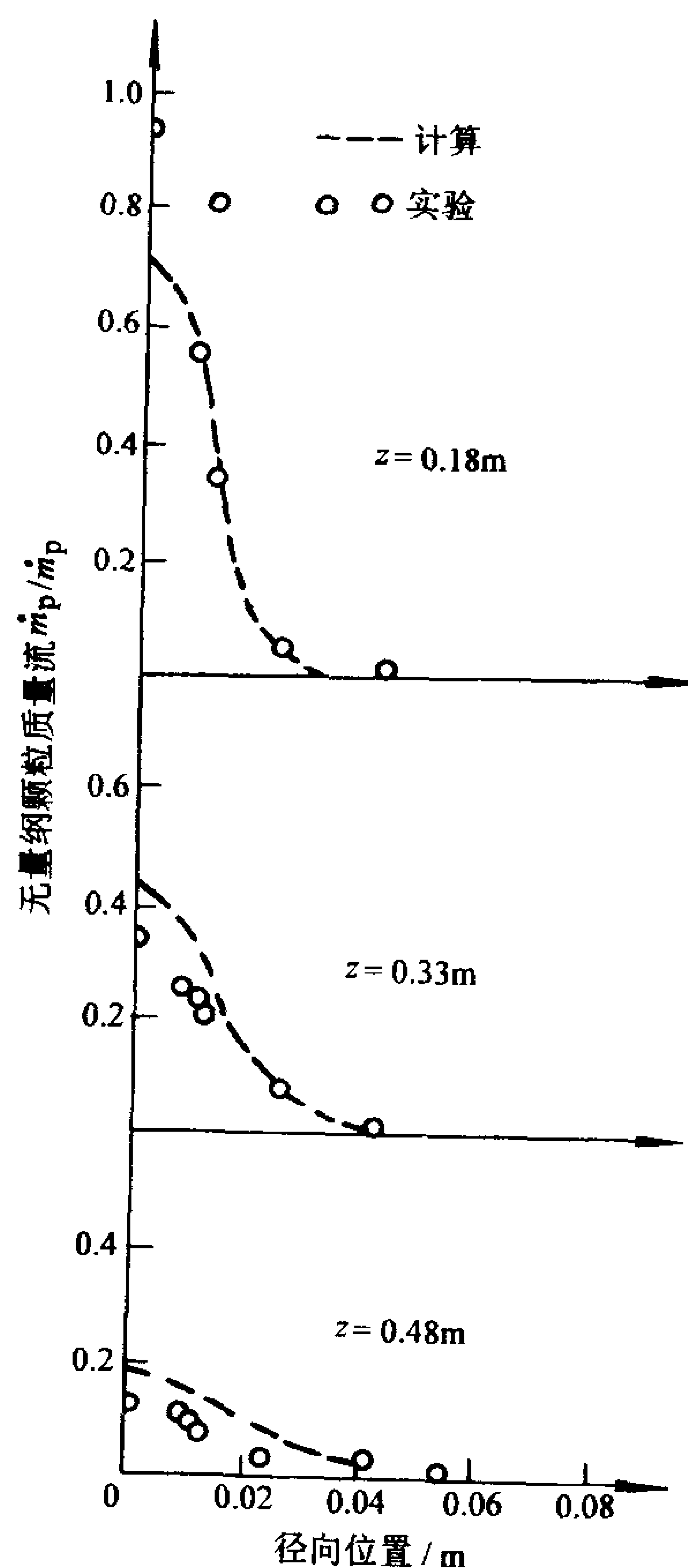


图 7-37 煤粉质量流分布

3. 三维计算结果实例

浙江大学针对一台实际的锅炉炉内流动、传热和燃烧进行了数值计算，如图 7-40 所示，为双汽包自然循环锅炉截面尺寸为 10m×7.6m。为四角布置燃烧方式。

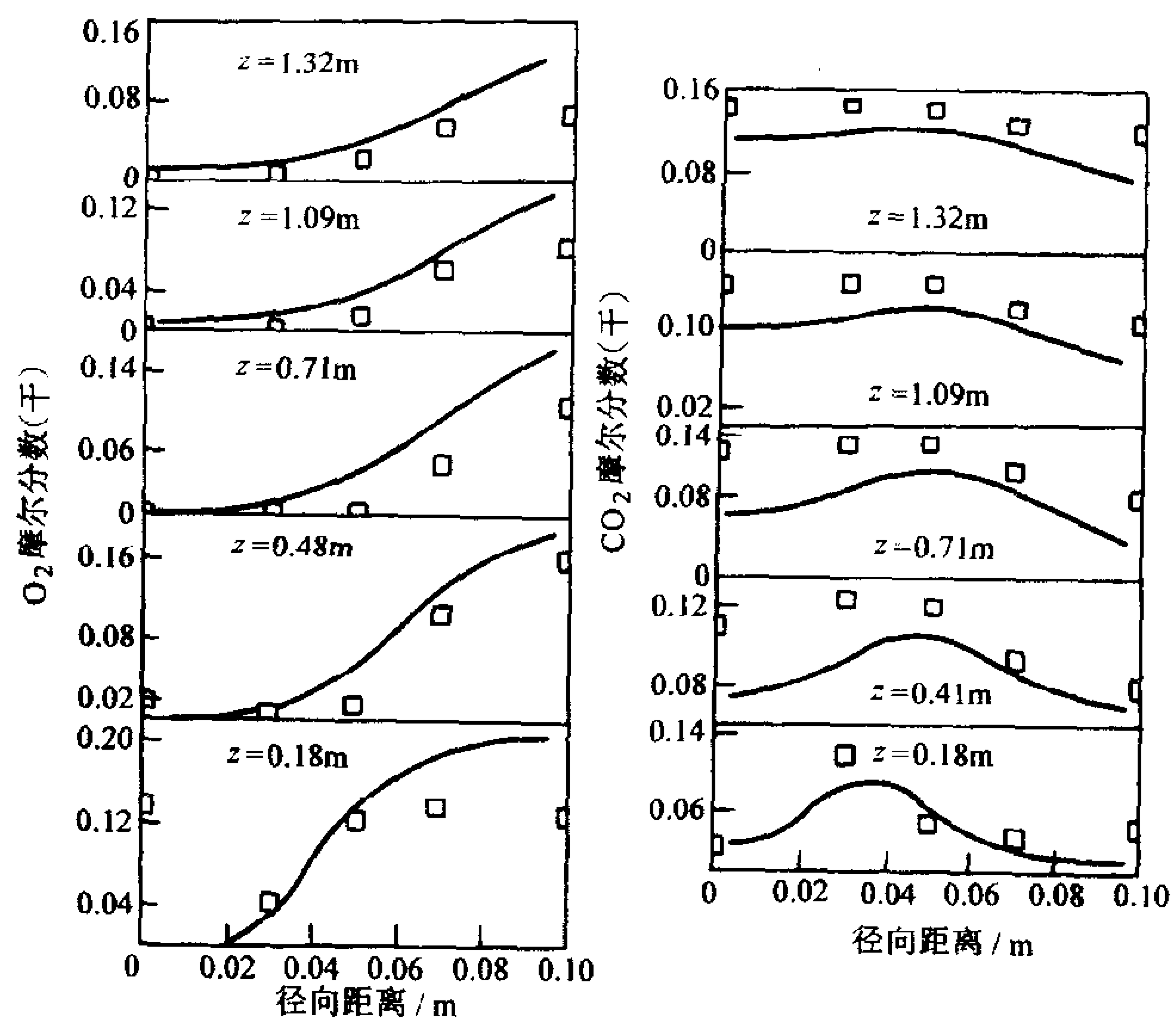


图 7-38　次烟煤燃烧时气体浓度分布

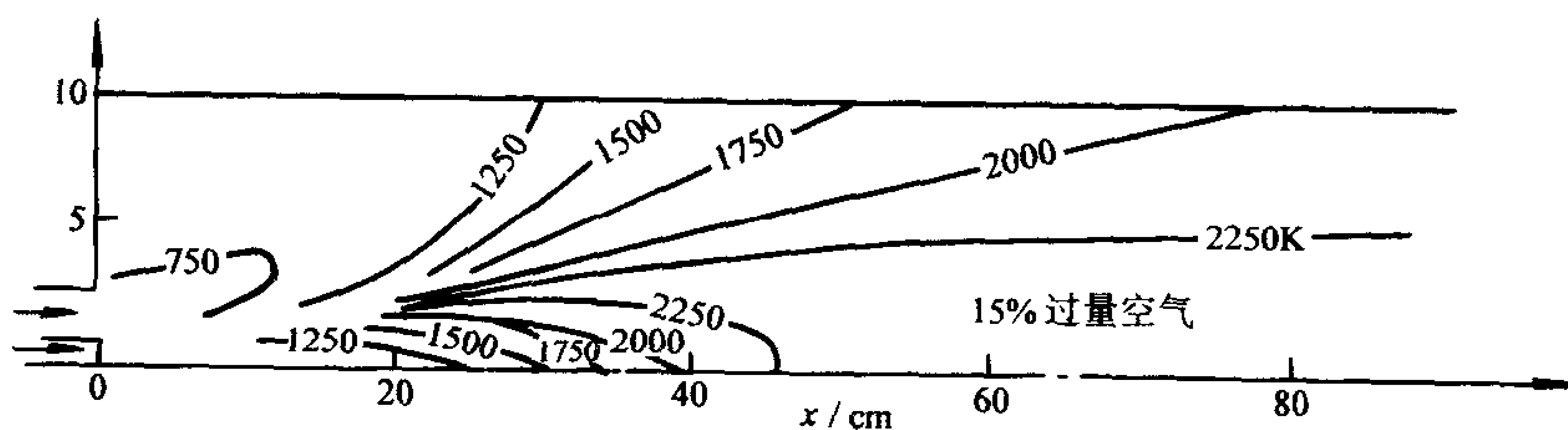


图 7-39　煤粉火焰中气体温度分布

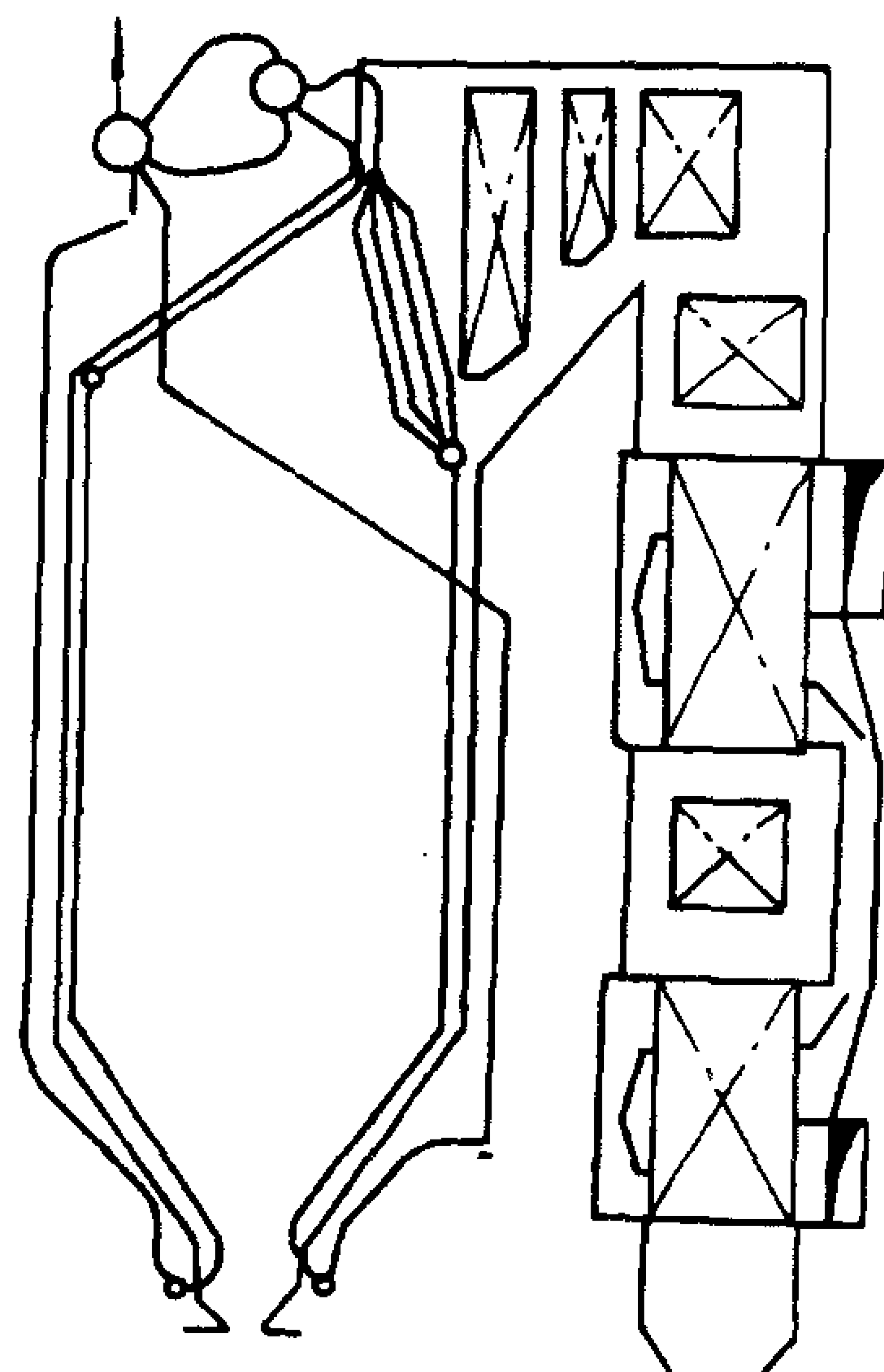


图 7-40　所计算的锅炉总图

流场计算的典型结果由图 7-41 所示，看出气流在燃烧室中形成了旋转的气流。

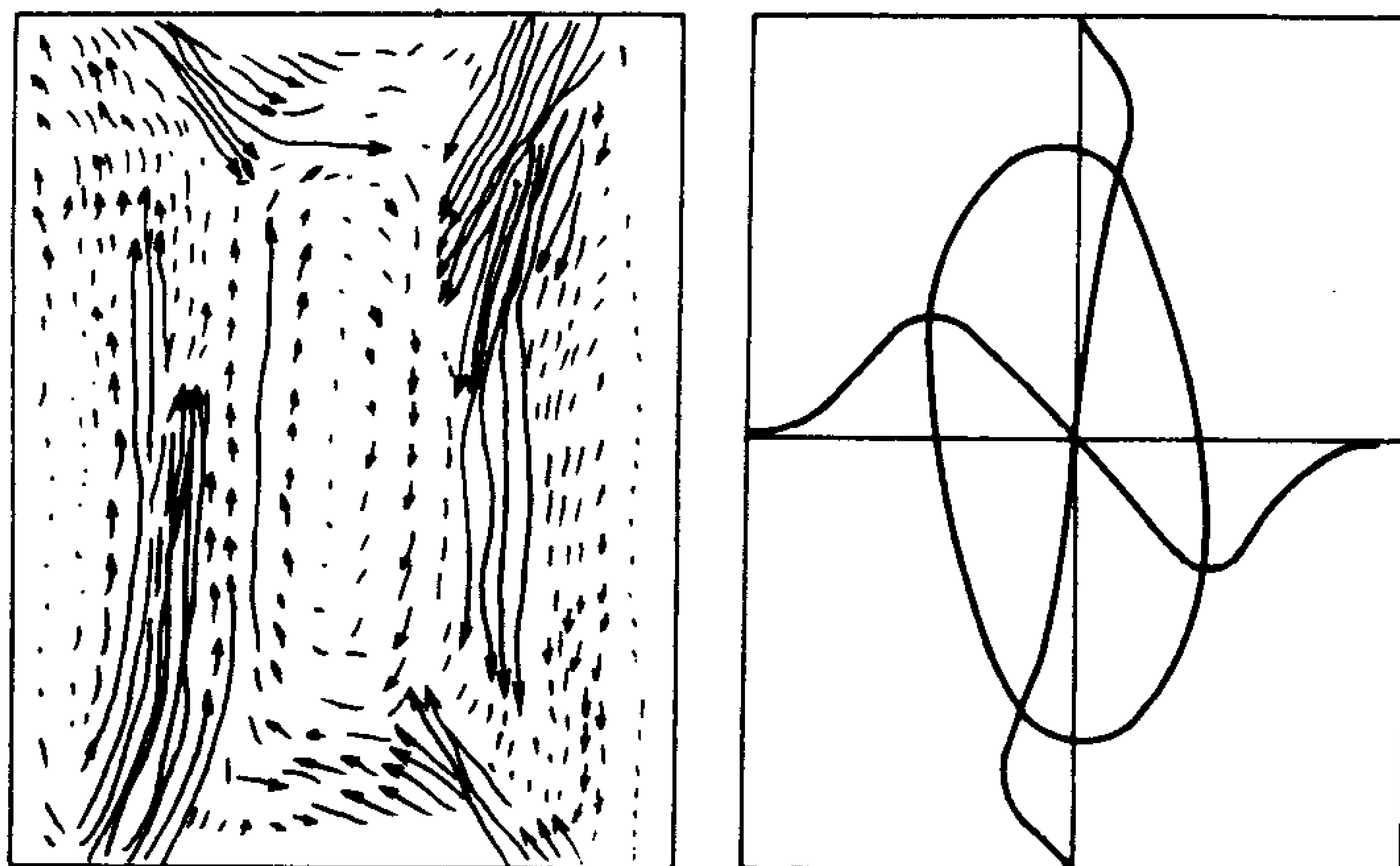


图 7-41　一次风喷口处速度矢量图和切园图

图 7-42 示出了不同煤粉颗粒尺寸、不同喷口位置(12 个喷口)、不同入口处颗粒的不同轨迹图，从图中可以看到不同的颗粒运行情形。绝大部分颗粒在出喷嘴之后呈湍流脉动并随主气流作炉内旋转运动，并逐渐旋转减弱而飞出炉膛出口，

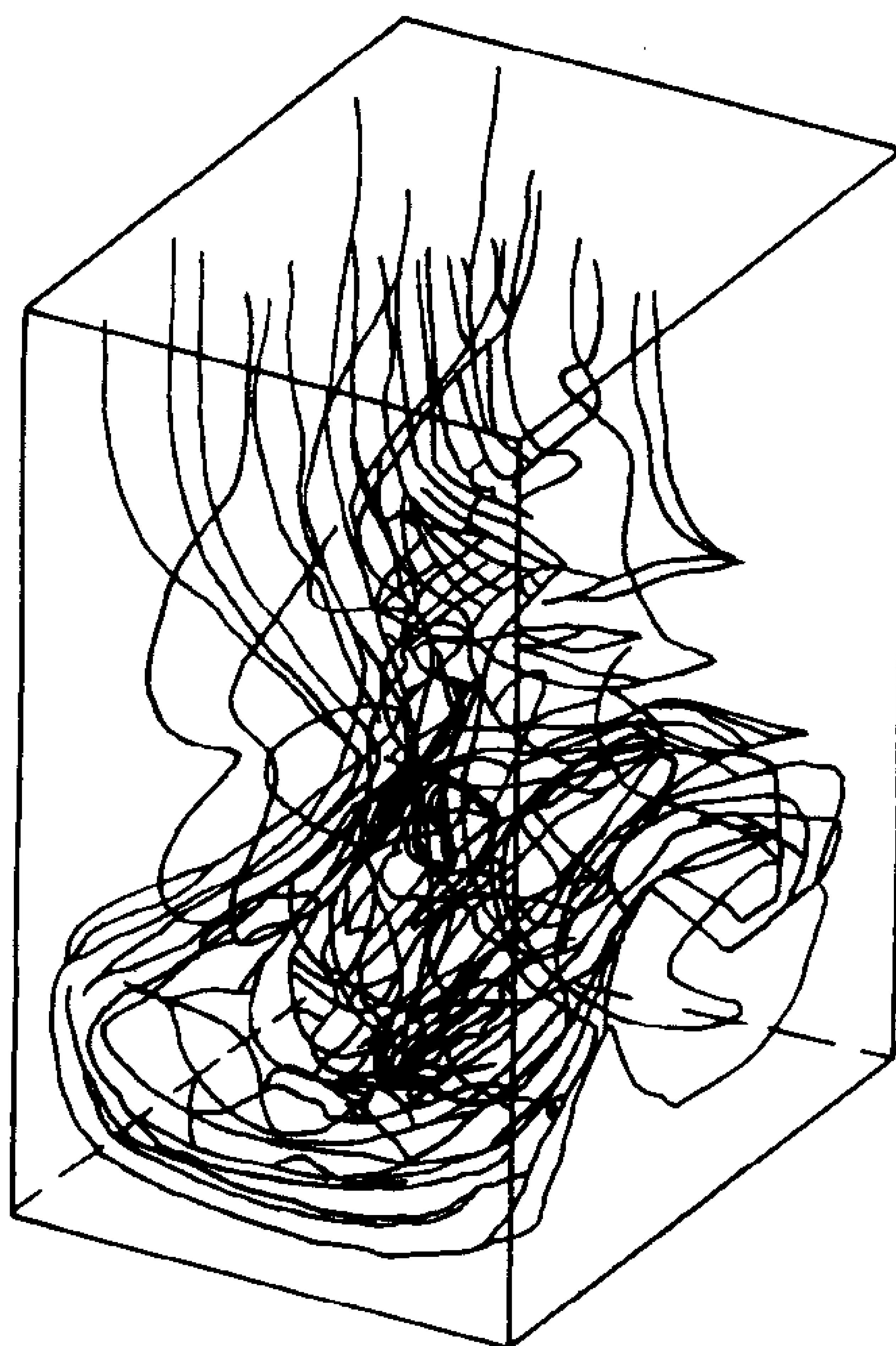


图 7-42　炉内各种煤粉颗粒运动轨迹图

而有一些颗粒则有向下运动趋势，并落入冷灰斗，也有一部分在炉膛底部作旋转后又上升到喷口区域而继续燃烧完全。有一部分颗粒还出现了壁面相撞的现象，这些位置是易结渣的位置。

图 7-43 示出了颗粒壁面可燃物焦炭剩余量随炉膛高度的变化规律，从图中可以看出，到炉膛出口颗粒群中可燃物达到 30%（质量分数）左右，未燃尽损失达到 3.5%（质量分数），实际测量的结果含碳量在 10%～25%，未燃尽损失为 1%～2%。计算模型明显低估了燃烧效率的值。图 7-44 示出了煤粉颗粒群沿炉膛高度的温度分布，显然在初始进入炉膛区域（4～6m），煤粉剧烈燃烧加热升温，而后又逐渐燃烧但由于传热，温度呈下降趋势，这与实际的情况相符。

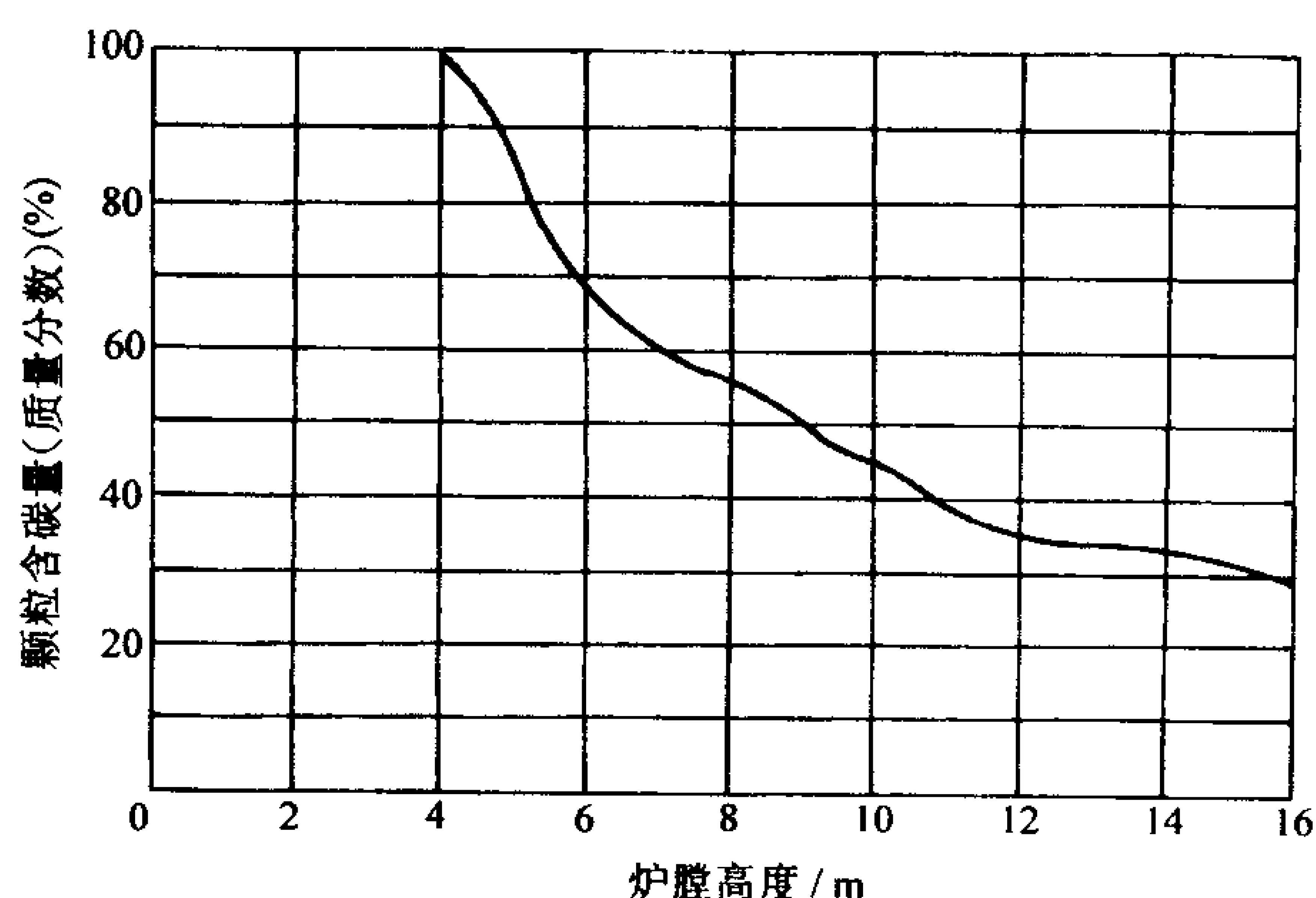


图 7-43　颗粒群含碳量随炉膛高度的变化规律

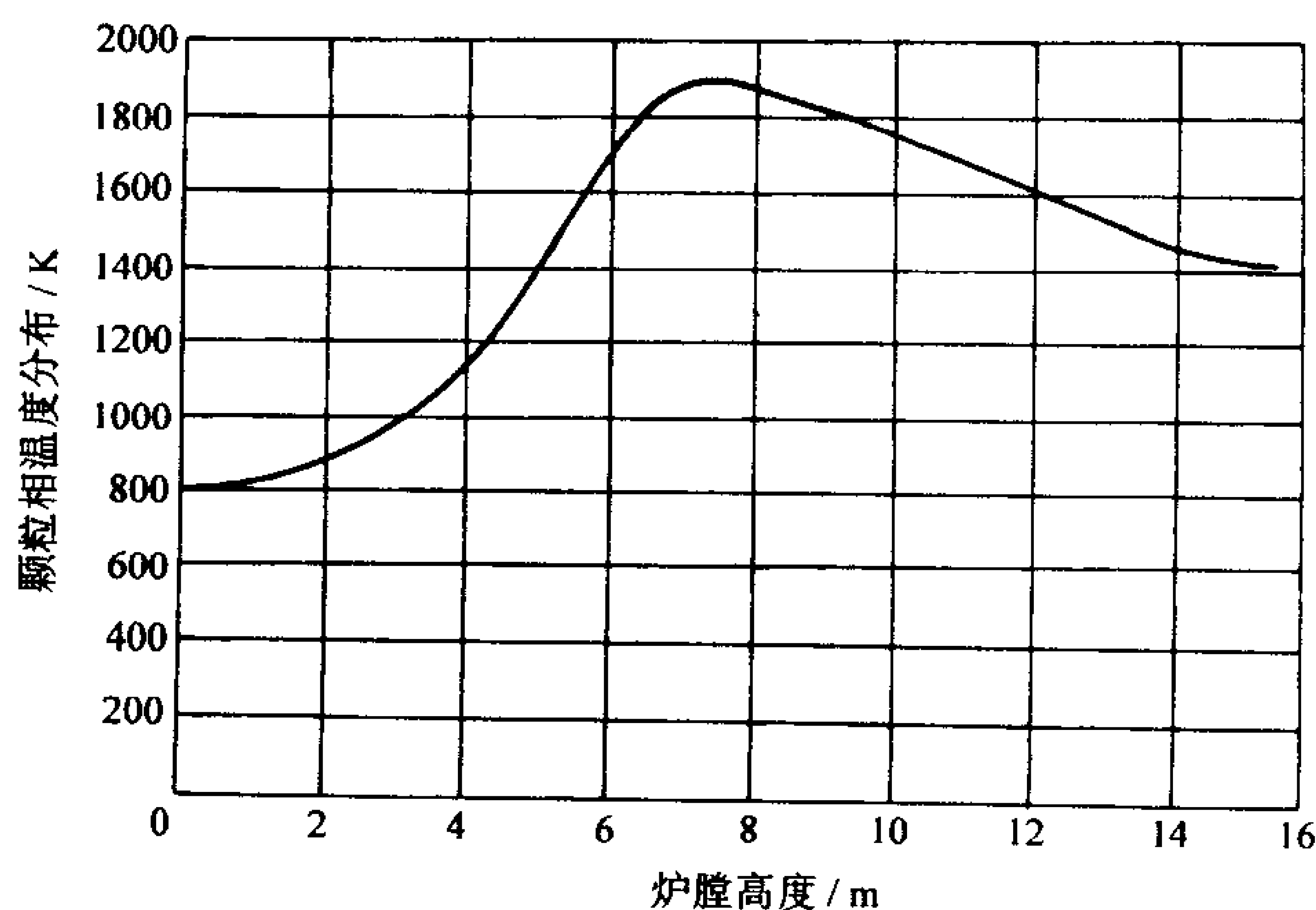


图 7-44　颗粒群温度随炉膛高度的变化规律

7.8 思考题与习题

7-1 有两颗 50μm 和 200μm 的焦炭粒(为烟煤),在空气中燃烧空气温度为 1473K,压力为 0.1MPa,燃尽需要多长时间?是扩散还是动力燃烧?

7-2 有两颗 50μm 和 200μm 的无烟煤焦炭粒(为无烟煤),在空气中燃烧空气温度为 1473K,压力为 0.1MPa,有何变化?这种变化说明什么?

7-3 一个是 50μm 的碳粒,条件是在空气中,0.1MPa,1773K(1500℃);另一个是 5000μm 的碳粒,条件是在空气中,0.1MPa,1123K(850℃)。问:燃烧所需各自的时间。

7-4 两颗质量相同,孔隙率不同的碳球在相同的条件下燃烧,一个是 50μm 直径,孔隙度为 0%,另一个是 150μm,高孔隙度,哪一个燃尽得更快些。

7-5 试写出一维煤粉燃烧过程模型的基本方程。

7-6 试解释为什么相同煤制成的水煤浆和煤粉着火温度不同?

7-7 含质量分数为 40%水的褐煤在相同的条件下燃烧,燃烧前进行干燥和不干燥有什么区别?

第 8 章　硫燃烧反应动力学及固硫机理

由于使用大量的煤炭，我国 SO_2 的排放量相当大，而且呈逐年增加的趋势。1988 年全国 SO_2 总排放量约为 1700 万 t，1995 年我国 SO_2 的总排放量已达 2341 万 t。世界银行为我国做了简单的计算，每年必须投资 60 亿美元才能把 SO_2 的排放量稳定在现有的水平上。这样，可以使农林业免受 240 亿美元的损失。因此，我国 SO_2 污染的形势相当严峻，1991～1995 年，在统计的全国 280 个城市中，超过国家二级大气环境质量标准的城市已达 149 个，超标率达到 53.2%，超过国家三级大气环境质量标准的城市达到 65 个。其中，某些城市大气污染程度已达到世界上发达国家 20 世纪 50～60 年代污染最严重的程度，贵阳、重庆、临汾、涪陵、安顺等城市的 SO_2 年均浓度（体积分数）为国家二级大气环境质量标准的 5 倍以上。世界银行认为：中国城市空气污染对人健康和生产力造成的损失估计每年超过 200 亿美元。

二氧化硫排放量持续增加使我国的酸雨污染日趋严重。1991～1995 年，酸雨污染区已由 1986～1990 年的西南等少数地区，扩展到长江以南、青藏高原以东的大部分地区及四川盆地；1995 年，年均降水 pH 值小于 5.6 的区域已占到国土面积的 40%左右，硫沉降量超临界负荷的面积为 210 万 km^2，占国土面积的 21.9%。使我国成为继欧洲、北美之后的第三大酸雨区。严重的酸性降水和脆弱的生态系统使我国的经济损失严重，1995 年酸雨污染仅给森林和农作物造成的直接经济损失已达到几百亿元。

8.1　硫的存在形态及燃烧转化过程

8.1.1　燃料中硫的存在形态

燃料中的硫根据其存在形态，通常分为有机硫和无机硫两大类。有机硫是指与燃料有机结构相结合的硫；而无机硫则是以无机物形态存在的硫。另外，在有些煤和油中还有少量以单质状态存在的单质硫。

8.1.1.1　有机硫

由于燃料的有机质化学结构十分复杂，因此燃料中有机硫的组成也极为复杂，至今对煤中有机硫的认识还不够充分，但大体上测定出煤中有机硫六种结构的能团存于各种燃料中（见表 8-1）。表中 R 和 R′表示烷基或芳香基。图 8-1

表示燃料中有机硫分的结构形态。

表 8-1　有机硫的种类

种类	硫化物	硫醇类	硫酸类	噻吩类	硫醌类	硫蒽类
形态	CS_2 和 COS 等	R-SH	R-S-R′	噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩等	对硫醌	RSSR 和硫蒽等

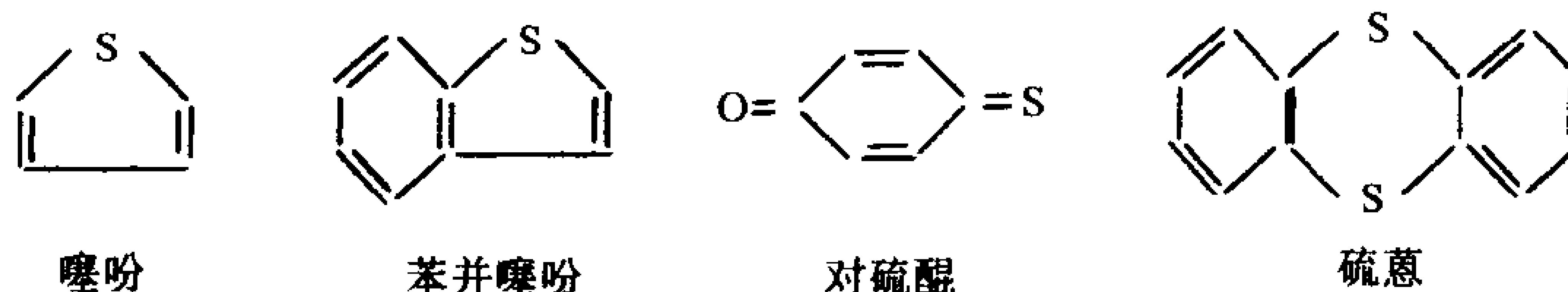


图 8-1　燃料中有机硫分的几种形状

在这些含硫官能团中，硫醇基团和二硫化物可能是次生物，因为它们对热是不稳定的，在燃料生成过程中不可能保留下来；相反，噻吩类硫结构是非常稳定的，即使在高温时也能与有机质缩聚成高分子硫化合物。另外，在噻吩类有机硫中，二苯并噻吩分解最困难，其次是噻吩、苯并噻吩等。

8.1.1.2　无机硫

燃料中的无机硫来自矿物质中各种含硫化合物，主要以硫化物形式存在，还有少量硫酸盐。无机硫在气体燃料中以硫化氢形式存在，在液体燃料中无机硫以硫化氢和单质硫的形态存在。在煤中无机含硫矿物质以黄铁矿（FeS_2）为主，有时有少量的白铁矿（FeS_2）、砷黄铁矿（FeAsS）、石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）、绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）、方铅矿（PbS）、闪锌矿（ZnS）等。煤中黄铁矿和白铁矿从组成上来说都是 FeS_2。FeS_2 以结核、晶粒分散在煤中或煤的裂隙表面，所不同的是晶格结构，黄铁矿为等轴晶系，相对密度 5.0，温度超过 700°C 时会很快分解；而白铁矿为斜方晶系、相对密度为 4.87。相比较而言黄铁矿非常稳定，反应性比白铁矿差。白铁矿加热到 450°C 就能缓慢地转化成化学反应性较小的黄铁矿。而且在任何温度下，这种变化都是不可逆的，但这两种硫化铁矿的化学性质是相似的。

8.1.1.3　在不同燃料中硫存在形态的特点

在气体、液体和固体三种不同类型燃料中硫的存在形态具有不同特点。

1. 气体燃料

常见的气体燃料有天然气、由固体或液体燃料加工而来的人工燃气、液化石油气、生物气等。气体燃料中的硫分 95%（质量分数）左右是无机硫，主要以 H_2S 形式存在，少量的有机硫包括二硫化碳（CS_2）、硫氧化碳（COS）、硫醇（CH_3SH）类、噻吩（C_4H_4S）、硫醚（CH_2SCH_3）等。

2. 液体燃料

常见的液体燃料包括各种燃料油、生物油、油煤混合燃料（COM）和水煤浆（CWS）等。石油中的硫主要以硫化氢、单质硫和各种有机硫化物的形式存在。有机硫存在于一些官能团中，包括噻吩（硫茂）类、硫醇类 R-SH、硫醚等，以噻吩类居多。按含硫质量的多少，油可分为低硫（Sar＜0.5%）、中硫（Sar＝0.5%～2.0%）和高硫（Sar＞2.0%）三种。我国大庆原油属于低硫油，胜利原油属于中硫油，而中东原油则属高硫油。对于人工浆体燃料，可参照煤及组成物的硫存在形态。

3. 固体燃料（煤）

煤中硫的形态和特性与煤中硫化物的形成有关。因为煤是由植物形成，所以对于全硫含量为 0.5%（质量分数）以下的低硫煤来说，其硫分可认为都来自成煤物质中的蛋白质。但对硫分高至 2%～4% 以上的高硫煤来说，其硫分不只来自植物，还和煤层形成之前的海浸有关。根据煤中存在的不同形态硫能否在空气中燃烧，煤中硫又可分为可燃硫和不可燃硫。前述有机硫、硫铁矿硫和单质硫都能在空气中燃烧，都是可燃硫。在煤炭燃烧过程中不可燃硫残留在煤灰中，所以又叫做**固定硫**，如硫酸盐硫就属于固定硫。

煤中种形态硫的总和叫做**全硫**，记作 S_t。也就是说，全硫通常就是煤中的硫酸盐硫（记作 S_s）、硫铁矿硫（记作 S_p）、单质硫（记作 S_{el}）和有机硫（记作 S_o）的总和，即

$$S_t = S_s + S_p + S_{el} + S_o \tag{8-1}$$

从我国煤质分析的统计结果来看，我国煤中硫的分布形态具有一定规律性。对于全硫含量 0.5%（质量分数）以下的煤来说，多数以有机硫为主，主要来自原始植物中的蛋白质。对于全硫大于 2% 的高硫煤来说，绝大多数煤中硫的赋存形态都以无机硫为主，而且绝大部分是以黄铁矿硫的形态存在，也有少数是以白铁矿硫的形态存在。大约有 60%～70% 为硫铁矿硫，30%～40% 属有机硫，只有少数特殊的高硫煤中的硫是以有机硫为主。通常煤中硫酸盐硫的含量一般不超过 0.1%～0.2%，且近乎为一恒量。表 8-2 列出了我国高硫煤层煤样中硫的赋存情况及分布。

表 8-2　中国高硫煤层煤样中硫的分布

煤　类 及地区	全　硫 S_t（%）	硫铁矿硫 S_p（%）	有机硫 S_o（%）	硫酸盐硫 S_s（%）	有机硫占有率 （%）
全国	2.76	1.61	1.04	0.11	37.7
动力煤	2.76	1.69	0.94	0.13	34.1
炼焦煤	2.75	1.54	1.12	0.09	40.7
华东区	2.16	1.09	0.98	0.09	45.4
中南区	3.20	1.62	1.146	0.12	45.6
西南区	3.54	2.69	0.74	0.11	20.9

（续）

煤类及地区	全硫 S_t（%）	硫铁矿硫 S_p（%）	有机硫 S_o（%）	硫酸盐硫 S_s（%）	有机硫占有率（%）
西北区	2.82	1.14	1.59	0.09	56.4
华北区	2.50	1.39	0.98	0.13	39.2
东北区	2.70	1.91	0.62	0.17	23.0

8.1.2 燃料中硫的测定方法

确定燃料中的含硫量需要对燃料的硫进行测定。在此，主要对常见煤中硫的测定，无机硫的测定和有机硫的计算加以叙述。

在我国颁行的《煤中全硫的测定方法》（GB214—83）中规定，褐煤、烟煤和无烟煤中全硫测定可采用质量法（艾士卡法）、库仑滴定法和高温燃烧中和法。在仲裁分析时应采用质量法。质量法（艾士卡法）是将艾士剂（由 Na_2CO_3 和 MgO 按质量比 1:2 混合而成）与煤样混匀后，置于马弗炉中加热，使煤缓慢燃烧，煤中硫全部转化为水溶性的 Na_2SO_4 和 $MgSO_4$，然后使硫酸根离子转变为 $BaSO_4$ 沉淀。根据 $BaSO_4$ 的质量计算煤样中全硫的含量。

在《煤中各种形态硫的测定方法》（GB215—82）中规定了煤的各种无机硫的测定方法。硫酸盐硫 S_s 是用稀盐酸煮沸浸出煤中所含硫酸盐，生成 $BaSO_4$ 沉淀，计算煤中硫酸盐硫含量。硫铁矿硫 S_p 是用稀盐酸浸出煤中非硫铁矿铁后用稀硝酸溶解，以重铬酸钾滴定法测定和计算煤中硫铁矿硫含量。单质硫 S_{el} 是用 Na_2SO_3 溶液浸取，这时发生化学反应 $S + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$，再用碘量法测定生成的 $Na_2S_2O_3$。

煤中有机硫是从全硫 S_t 中减去上述三种无机硫即为有机硫 S_o 含量。

8.1.3 硫燃烧转化的总体特性

8.1.3.1 含硫燃料 SO_2 的生成特征

含硫燃料燃烧火焰的特征是火焰呈淡蓝色，这种颜色是由反应式（8-2）形成，即



$$SO + O \rightarrow SO_2 \tag{8-2}$$

由于不同燃料的含硫量不同，因而 SO_2 的排放量也不同。煤和重油含硫量高，前者约为（0.7～5.0）%（质量分数），后者为（0.5～5.0）%；汽油和轻油含硫量低，约为（0.17～0.75）%；气体燃料含硫量最低。

8.1.3.2 煤中硫分析出的动态过程

煤粉燃烧时，首先发生热解，析出挥发分，在此过程中，各种不同形态的硫亦相继析出。根据煤中硫化物键能的大小，可以推知不同类型的硫化物开始

分解的温度不同，如有机硫分解温度为 300～400°C，黄铁矿硫为 400～450°C，噻吩硫为 480～500°C，硫酸盐硫在 1100°C 以上。当煤在加热速率为 1000K/s 快速热解的条件下，对无烟煤、烟煤等高阶煤而言，温度低于 700℃时，析出的硫分很少；但对煤阶低的褐煤等，析出量则较多，其原因归结为煤中硫分的存在形态与煤阶的关系。低煤阶煤中，热不稳定的有机硫官能团较多，如脂肪族的硫醇（RSH）、硫醚（RSR′）以及硫蒽（RSSR′）。这些形态的有机硫，在相对低的温度下（700～850°C）析出。而芳香烃的硫醚和硫醇在约 900°C 时才会有较高的析出量，至于噻吩类，即使在 950°C 时，析出量亦很低。

对煤中以黄铁矿形态存在的硫分，其析出温度较低。一般认为黄铁矿（FeS_2）在 300°C 时即开始失去硫分，形成磁铁矿（Fe_3O_4）和赤铁矿（Fe_2O_3），但 FeS_2 大量分解则是在 650°C 以上，其分解产物与气氛有关。在燃烧空气氧含量低于 2%（体积分数），温度 800～900°C 时，即流化床燃烧的典型温区内，赤铁矿的生成量很大。然而温度进一步升高时，赤铁矿减少，而磁铁矿增加。到 1100°C 时，磁铁矿成为主要相。黄铁矿分解的活化能明显高于有机硫，因此对温度敏感性较强。有机硫在氧化性气氛下遇氧全部氧化成 SO_2；在还原性气氛下主要生成 H_2S，但遇氧后 H_2S 被氧化成 SO_2，反应路线为



$$S \rightarrow H_2S \rightarrow HS \rightarrow SO \rightarrow SO_2 \tag{8-3}$$

在还原性气氛和小于 500°C 温度及足够停留时间条件下，无机硫将分解成 FeS、S_2 和 H_2S，其中 FeS 必须在更高的温度（≥1450°C）和更长的时间才能氧化成 SO_2。在氧化性气氛下，FeS_2 可直接氧化生成 SO_2。



$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \tag{8-4}$$

根据以上分析可知，煤中硫燃烧转化为 SO_2 具有阶段性。前一阶段是由挥发分析出着火引起部分不稳定有机硫分解而形成的，其出现时间会因温度升高而不断前移。后一阶段是对应稳定性较高的有机硫和无机硫分解形成 SO_2。图 8-2 给出了在 800°C 和 1000°C 炉温条件下 SO_2 的析出特性，图中析出体积分数的双峰代表硫燃烧转化为 SO_2 的两个阶段。在实际燃烧过程中，SO_2 的析出受温度、气氛、停留时间、加热速度、煤物理特性等众多因素的影响，温度对 SO_2 析出的影响显著。

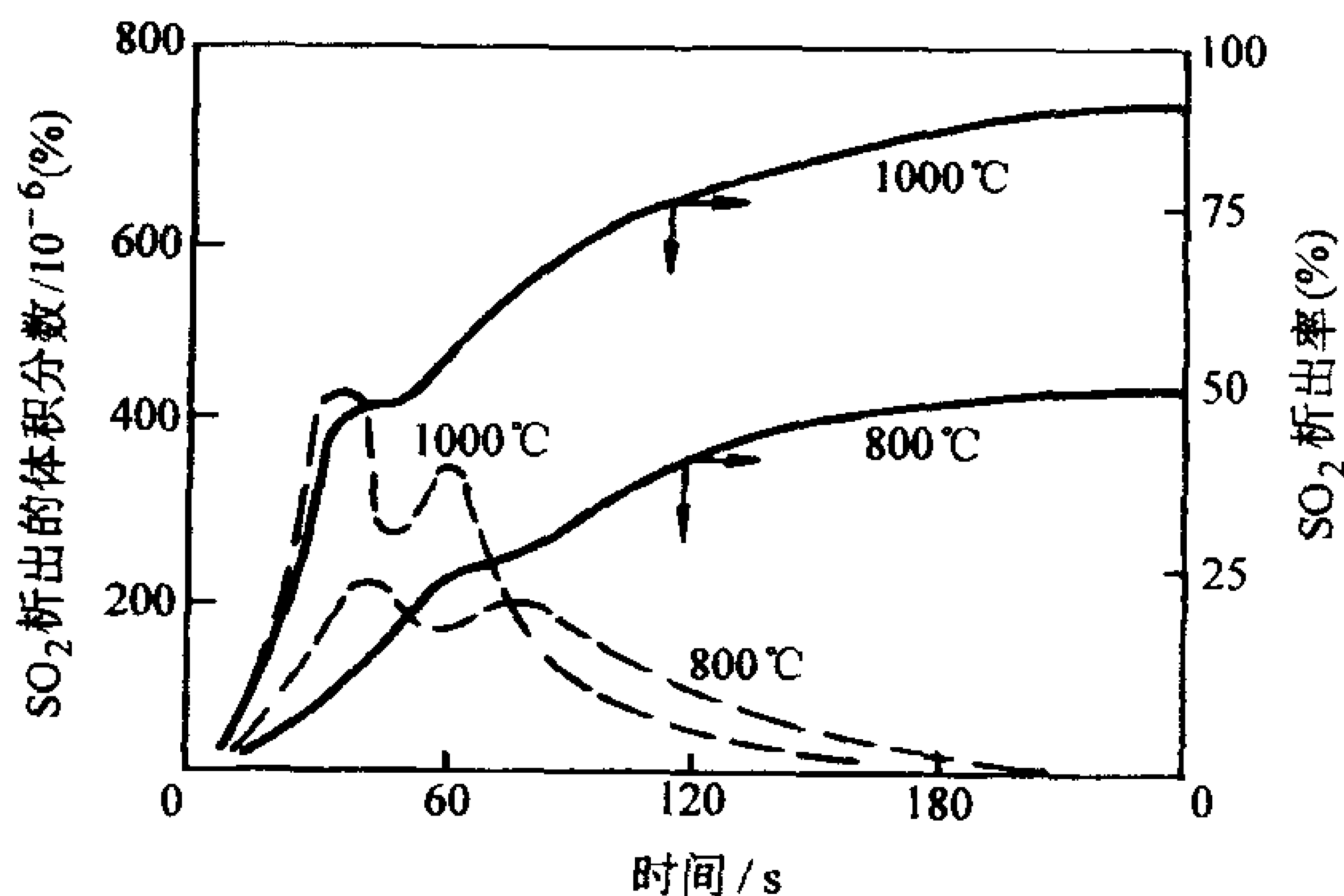


图 8-2　SO_2 析出特性

由图 8-2 可见，温度提高，SO_2 的析出量和速度均有提高，在 800°C 时煤中硫的析出率仅为 50%，当炉温升至 1000°C 时硫析出率达到 90%左右。有关燃烧气氛对 SO_2 析出的影响研究表明，在还原性气氛下黄铁矿的分解速度会减慢，从而导致 SO_2 生成量减少，H_2S 和 FeS 生成量增大；但氧化性气氛有利于 SO_2 的生成。煤在炉内停留时间延长，硫的析出率也会增加，由图 8-2 可见，停留时间超过某一值后 SO_2 析出率随停留时间延长的增幅下降，当煤在加热速率较低的情况下慢速热解（如 5°C/min）时，热不稳定的有机硫析出温度范围为 500～560°C,而黄铁矿硫的析出温度范围为 630～700°C。研究表明，煤的粒度越大，含硫量越高，SO_2 析出的时间也要越来越长。

8.1.3.3 SO_2 析出率的计算

1. 理论析出率的计算

燃烧过程中，煤中的硫分将析出而形成 SO_2，如果所有硫分完全以 SO_2 形式析出，则干烟气中的理论 SO_2 浓度可用下式计算

$$c_{0,SO_2} = \frac{2 \times 10^4 S_{ar}}{V_d} \tag{8-5}$$

式中 c_{0,SO_2}——烟气中的理论 SO_2 浓度，单位为 mol/m^3；

S_{ar}——煤的应用基含硫的质量分数；

V_d——干烟气物质的量的体积，单位为 m^3/mol，可根据煤的元素分析数据计算。

在估算 SO_2 浓度时还可采用如下的近似公式

$$c_{0,SO_2} = \frac{2S_{eq}}{[\alpha - (K_1 - 1)]K_0} \times 10^3 \tag{8-6}$$

式中 S_{eq}——折算含硫量，单位为 kg/J，$S_{eq} = S_{ar}/LHV$；

K_0、K_1——经验常数，对无烟煤和贫煤，$K_0 = 0.265 \sim 0.285$，$K_1 = 1.04 \sim 1.06$；对烟煤，$K_0 = 0.265 \sim 0.285$，$K_1 = 1.08 \sim 1.10$；对褐煤，$K_0 = 0.275 \sim 0.285$，$K_1 = 1.2$；

LHV——煤的应用基低位发热量，单位为 J/kg；

α——过剩空气系数。

2. 实际析出率的计算

由于硫的不完全析出和煤的自身脱硫因素，实际的 SO_2 浓度与理论值间存在较大差别。煤的自身固硫是因为煤本身所含有的 CaO 等矿物质的固硫作用，它表现为对 SO_2 析出的抑制，使 SO_2 析出浓度低于理论值。对于 SO_2 的实际析出浓度为：

$$c_{SO_2} = Kc_{0,SO_2} \tag{8-7}$$

式中　K——煤中硫的排放系数，对于燃油硫，排放系数 K 平均为 0.89；对于燃气硫，排放系数平均为 0.92。

对于燃煤硫的释放率，国内尚无统一办法，大多通过实验得出部分数据，用数学手段处理这些数据后得到一些统计规律，表 8-3 给出了部分行业燃煤硫的排放系数。由表可见，燃煤硫的排放系数主要处于 0.70～0.90 范围内。对于锅炉的燃煤硫的排放系数一般的取值范围定为 0.80～0.90。对于普通煤，K 一般取 0.80～0.85，而对高钙含量的神府东胜煤、铁法煤和神木煤自身固硫率可达 30%左右，因而对于这些煤 K 取值约 0.70。

表 8-3　燃煤硫的排放系数（1990 年）

行 业	年煤炭消耗量/$\times 10^7$kg	含硫量（%）	硫排放系数（平均）
煤炭工业	5347.40	1.205	0.82
石油工业	401.08	1.205	0.83
电力工业	27059.10	1.160	0.90
有色金属	950.64	1.205	0.85
建材行业	5747.54	1.205	0.70
轻工业	9041.10	1.205	0.82
民用燃煤	16699.70	1.205	0.70

8.2　燃料硫的高温热分解及 SO_2 的生成动力学

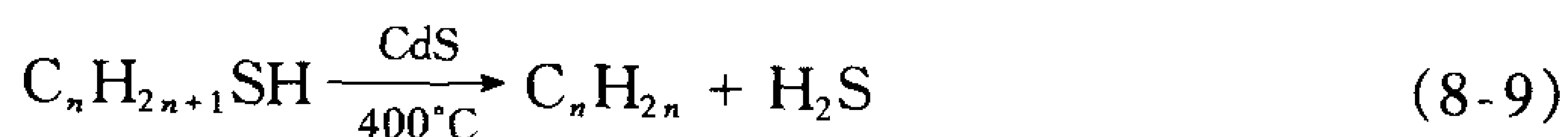
8.2.1　有机硫的高温热分解及氧化反应

如前所述，燃料中有机硫的成分复杂，各组分键能有很大差别，因而各种有机硫热分解性能中的热解温度也有所差别。一般认为，在煤加热至 400°C，有机硫即开始分解，但对各种煤稍有差异。下面对典型有机硫在还原性气氛下的热分解特性予以介绍。

（1）硫醇　在各种有机硫中脂肪族硫醇与硫化镉一起加热时，C—H 键在 300～400°C 时生成硫化物和烯烃，即



$$2RSH \xrightarrow[300^\circ C]{CdS} R_2S + H_2S \tag{8-8}$$

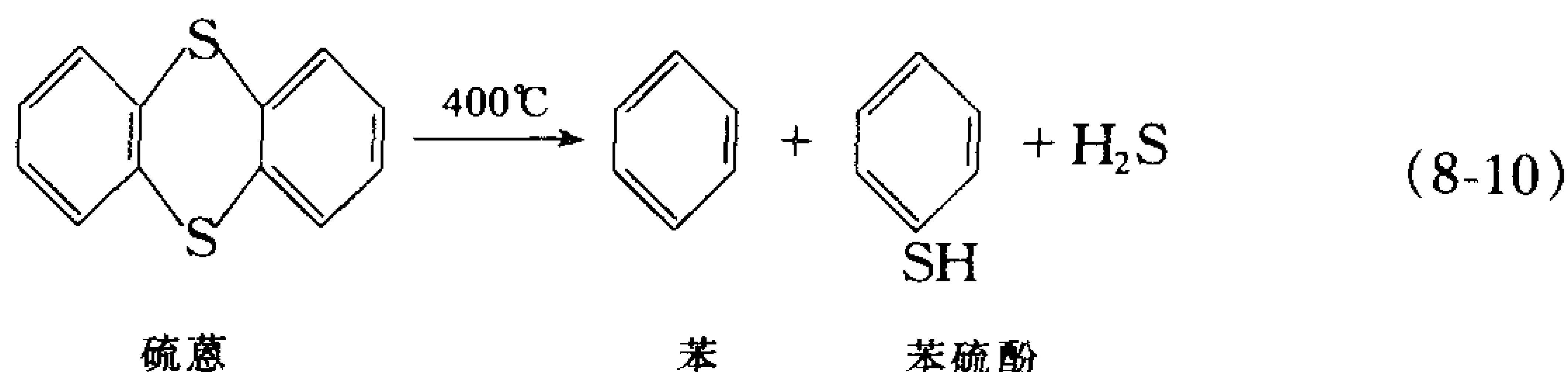


$$C_nH_{2n+1}SH \xrightarrow[400^\circ C]{CdS} C_nH_{2n} + H_2S \tag{8-9}$$

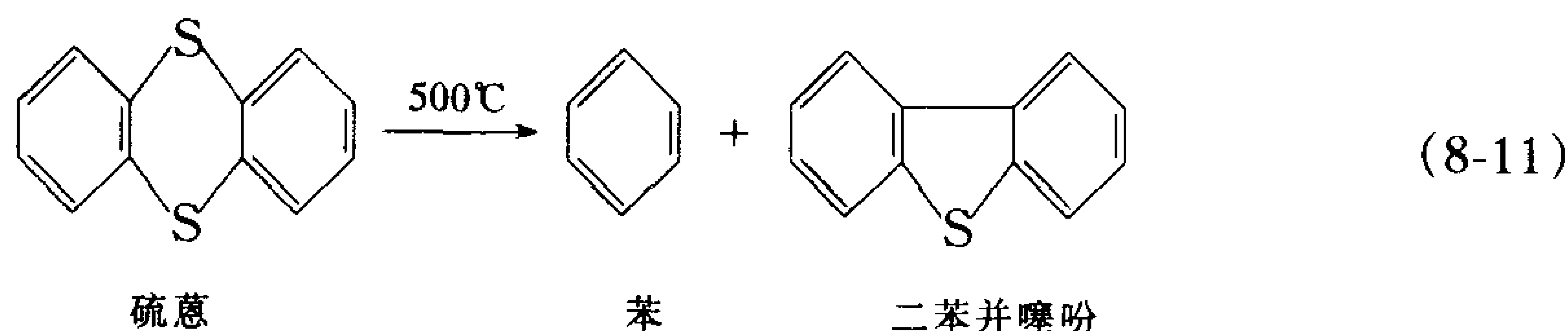
烯烃只是在高温下才能生成，环状硫醇尤其是环已硫醇比开链的硫醇更容易生成烯烃。若在碱溶液存在时，上述两个反应可以在较低的温度（260°C）下进行。

（2）硫化物和硫醚　因为硫化物中 C—S 键的键能低于醚的 C—O 键能，所以，C—S 键的热稳定性较 C—O 键低。煤中有机硫与氧可在一定程度上交换，如双二苯甲基硫酮所含的 C—O 键，在 240～290°C 就分解生成二苯基硫酮；而含 C—O 键的双二苯甲基醚在上述温度区却是稳定的。

（3）二硫化物　在二硫化合物中，硫蒽类 400°C 时脱硫生成少量苯硫酚，550°C 生成二苯并噻吩。反应如下：



(8-10)



(8-11)

（4）噻吩和缩合的噻吩化合物　以噻吩系化合物为代表的芳香环硫，包括二苯并噻吩、萘并噻吩、萘并苯分噻吩、二萘并噻吩和噻吩，其中最难分解的是二苯并噻吩，然后是噻吩、苯并噻吩及萘并噻吩。因此，二苯并噻吩相当不容易热解。在 550°C 下硫蒽热解时，二苯并噻吩是最稳定的产物，而且它的氧化物［砜（fēng）］在 690°C 时热解也可生成二苯并噻吩。二苯并噻吩大量分解温度要在 800°C 以上。研究发现，二苯并噻吩热解产物是苯、焦油和 H_2S。苯并噻吩和噻吩也有类似的反应。

由上述分析可见，有机硫在还原性气氛下热裂解的主要中间产物是 H_2S。研究发现，煤在 1000°C 温度下热裂解干馏煤气中含硫组分 90%（体积分数）是 H_2S，其余大部分是 CS_2 和少量 COS，硫醇和噻吩系化合物，而且煤挥发分中 H_2S 含量与煤中含硫量基本成正比。在实际燃烧过程中大部分 H_2S 被进一步燃烧生成 SO_2 和水。

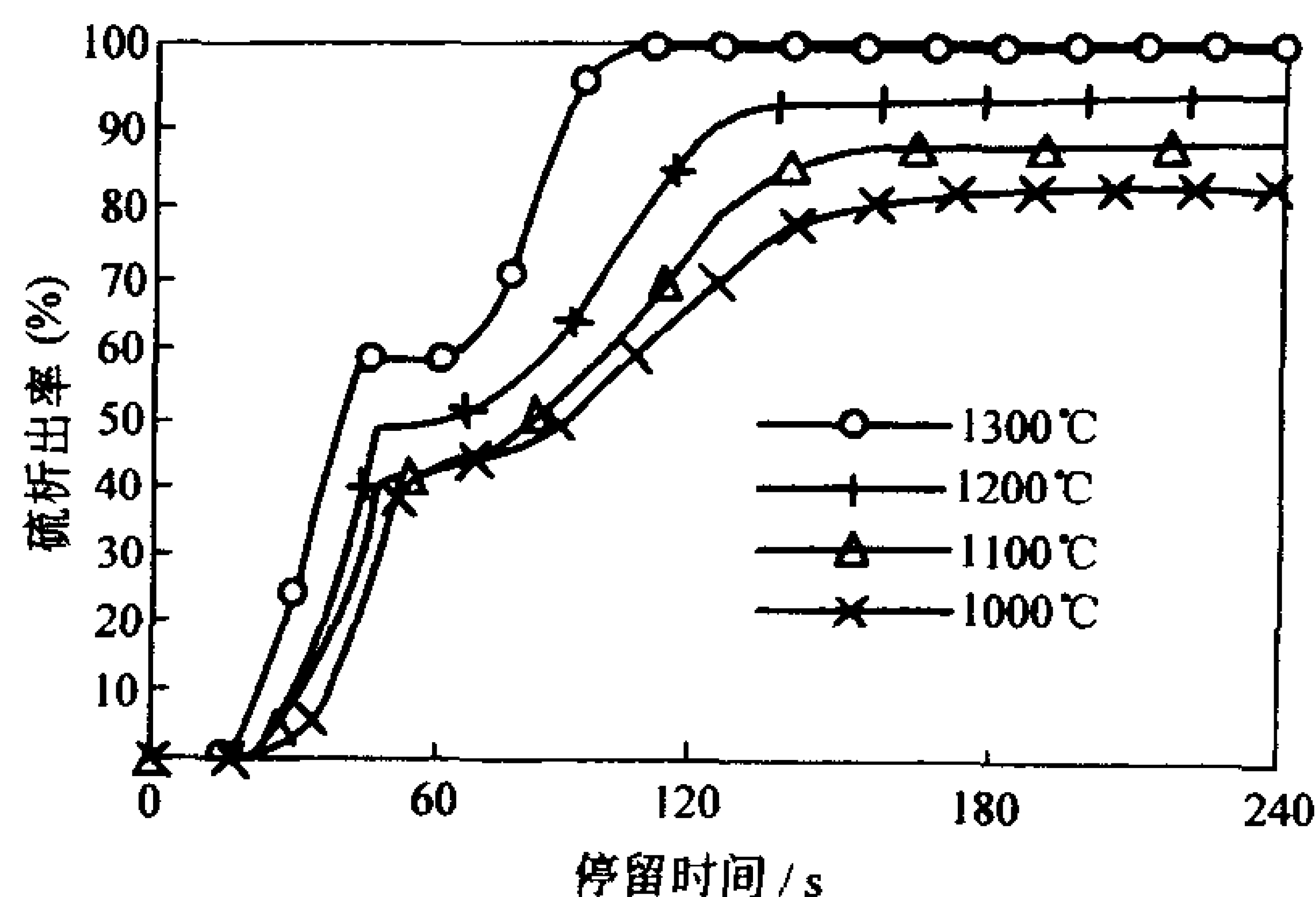


图 8-3　燃料中硫的析出过程

如图 8-3 所示，煤燃烧时硫析出的过程曲线。由图可见，随着温度升高，硫的析出速率明显加快。图中，曲线在前期的快速析出段就是有机硫在薄层燃烧中

的析出过程。在空气过量情况下，随着煤的停留时间延长，煤迅速着火，有机硫析出及氧化过程更完善，随后煤中无机硫也开始分解。研究发现，煤在氧含量较大的氧化性气氛下，析出的有机硫绝大部分被氧化成 SO_2。由于煤中有机硫的分解主要处于富燃烧区，因而有机硫分解生成的中间产物 I 主要是 H_2S，而后遇氧气和其他氧化性自由基被氧化成 SO_2，过程表示为



$$有机硫\rightarrow I+\cdots \tag{8-12}$$



$$I+O_2\rightarrow SO_2+\cdots \tag{8-13}$$

有机硫化合物的燃烧与大部分成分为纯烃的含硫化合物的燃料燃烧相比差别很大。因为有机硫燃烧产物 SO_2 会对有机硫氧化产生一种自身的阻化作用，这种阻化可由三分子反应表示：



$$H+SO_2+M\rightarrow HSO_2+M \tag{8-14}$$

在转移 H 时产生的 HSO_2 是一个在 H_2-O_2-SO_2 系统中所发现的已知基，并且在没有重新生成任一活性链载体情况下，在被破坏的反应中它的惰性是相当大的。

8.2.2 黄铁矿的高温热分解

在燃料中无机硫主要包括硫酸盐硫、黄铁矿和单质硫，在高温下热分解的无机硫主要是黄铁矿。

8.2.2.1 黄铁矿在惰性气氛中的热分解

国内外已有许多学者研究过黄铁矿在惰性气氛（N_2 和 CO_2）中的热分解行为，发现黄铁矿加热时首先分解成各种磁性硫化物 FeS_{1+x}（$1>x\geqslant 0$）。当 $x=0.12$ 时，即为 $FeS_{1.12}$，其铁原子质量含量为 47.1%（占矿物质的），磁化系数最大。黄铁矿在惰性气流中开始分解成各种磁性硫化物 FeS_{1+x}（$1>x\geqslant 0$）的温度为 200℃，而在封闭管内开始分解温度为 350℃，且分解速度随温度增加而增加，黄铁矿热分解产物中的硫含量也随温度而

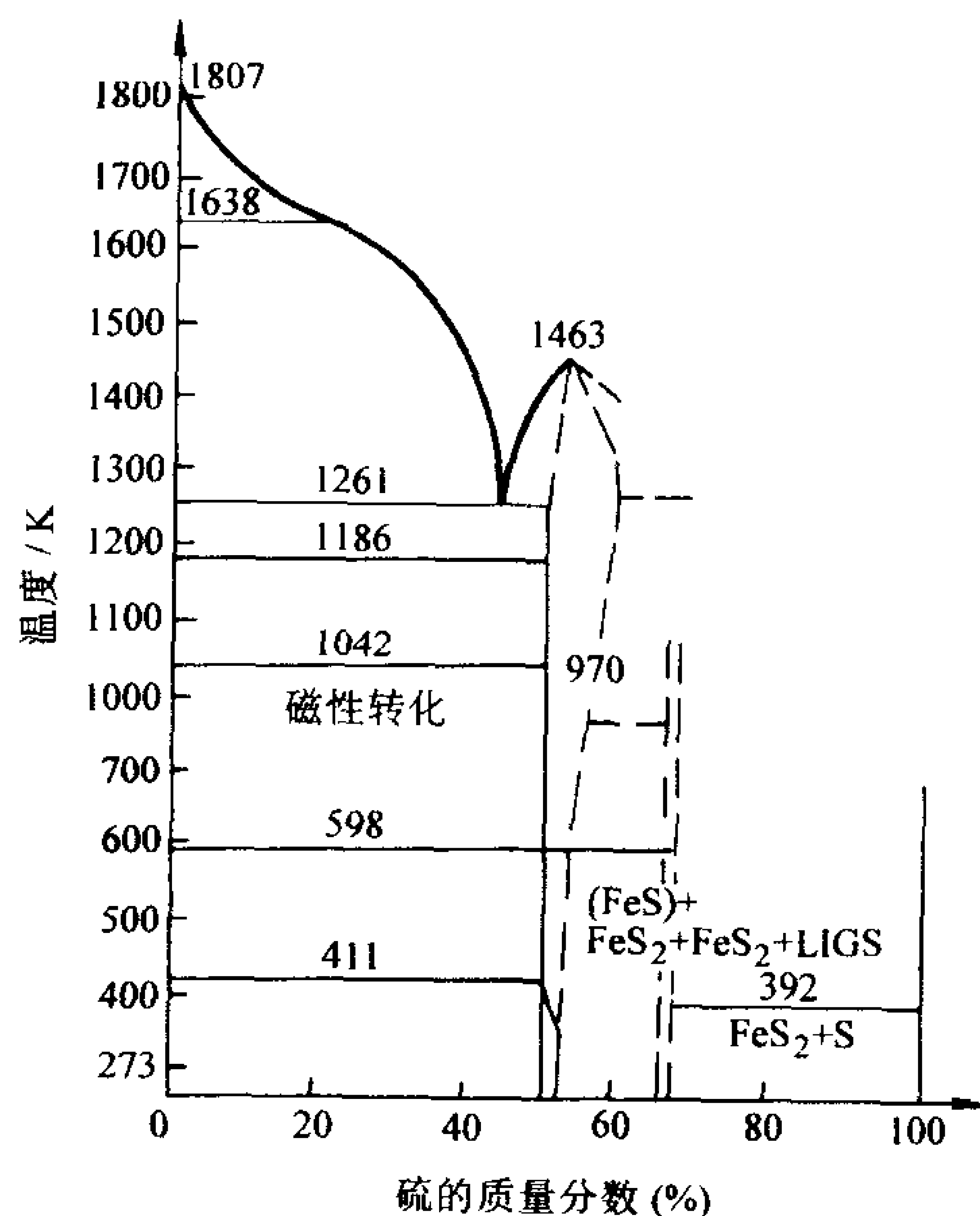


图 8-4 相图 FeS_2-S 系数

变化。例如，在 450℃ 时生成高硫含量的磁黄铁矿 Fe_7S_8，在 550℃ 加热 48h 释放出硫并生成 FeS，有



$$2FeS_2\ (固) \Leftrightarrow [FeS_{1+x}] \Leftrightarrow 2FeS + S_2\ (气) \qquad (8\text{-}15)$$

到700℃时，FeS大量生成。对于FeS生成Fe和S_2的反应，则起始温度要高于1500℃。尽管黄铁矿在惰性气氛中热分解过程十分复杂，但仍可用Fe-S系统提供适当的平衡数据（见图8-4）。

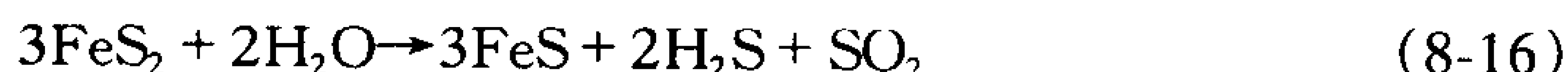
表8-4给出黄铁矿热分解过程中典型的铁-硫化合物。应当指出的是，在还原性气氛下黄铁矿热分解时释放出的硫与煤中的碳氢化合物会生成C—S键，致使无机硫向有机硫转变，转变在温度为700℃或更高温度时变得更加剧烈。

表8-4 典型的铁—硫化合物

化学式	铁原子质量含量（占矿物质）（%）	FeS_x原子比
FeS（硫铁矿）	50.00	1.00
$Fe_{11}S_{12}$（十二硫化十一铁）	47.88	1.09
$Fe_{10}S_{11}$（十一硫化十铁）	47.62	1.10
Fe_9S_{10}（十硫化九铁）	47.37	1.11
Fe_7S_8（八硫化七铁）	46.67	1.14
Fe_9S_{11}（十一硫化九铁）	45.00	1.22
Fe_3S_4（四硫化三铁）	42.86	1.33
Fe_2S_3（γ-硫化亚铁）	40.00	1.50
FeS_2（黄铁矿，白铁矿）	33.33	2.00

8.2.2.2 黄铁矿在水蒸气气氛中的热分解

大约380℃时在水蒸气气氛中，黄铁矿开始热分解。温度提高到680℃时，分解量迅速增加。黄铁矿分解按下式进行，有



$$3FeS_2 + 2H_2O \rightarrow 3FeS + 2H_2S + SO_2 \qquad (8\text{-}16)$$

同时，H_2S与SO_2反应生成S，即



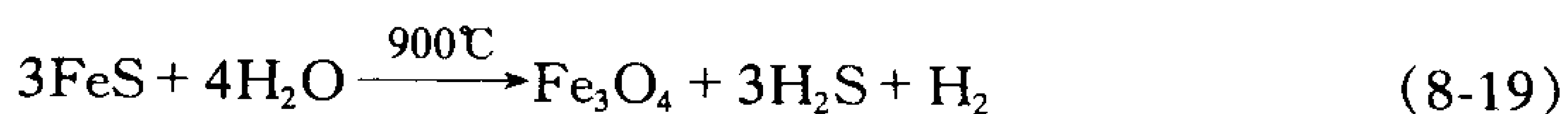
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S \qquad (8\text{-}17)$$

因此，总反应为

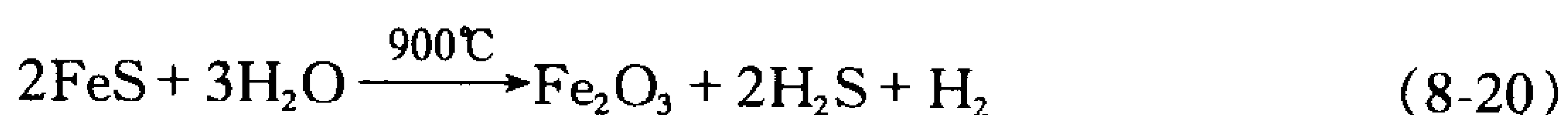


$$3FeS_2 \xrightarrow{H_2O} 3FeS + 3S \qquad (8\text{-}18)$$

水蒸气对黄铁矿（FeS_2）分解为FeS和S起了催化作用。水蒸气把磁黄铁矿FeS_{1+x}（$1>x\geqslant0$）的分解温度从550℃（惰性气氛）降低到380℃，并把生成的单质硫带走。当温度大于700℃，黄铁矿分解开始了一个新的反应，在900℃可把煤中硫含量减少到10%（质量含量）以下，这时硫化亚铁反应生成了磁性氧化铁（Fe_3O_4），反应式为



$$3FeS + 4H_2O \xrightarrow{900℃} Fe_3O_4 + 3H_2S + H_2 \qquad (8\text{-}19)$$



$$2FeS + 3H_2O \xrightarrow{900℃} Fe_2O_3 + 2H_2S + H_2 \qquad (8\text{-}20)$$

8.2.2.3　黄铁矿在还原性气氛中的热分解

在 H_2 气氛中，440℃时黄铁矿开始分解，530℃时黄铁矿都转化为 FeS：



$$FeS_2 + H_2 \xrightarrow{530℃} FeS + H_2S \tag{8-21}$$

在 CO 气氛中，300℃时黄铁矿就开始分解，表示为



$$FeS_2 + CO \rightarrow FeS + COS \tag{8-22}$$

温度大于 900℃时，FeS 进一步与 H_2 反应生成元素铁。



$$FeS + H_2 \rightarrow Fe + H_2S \tag{8-23}$$

对煤在氢气氛中的热分解等温动力学的研究表明，530℃的 H_2S 峰和 620℃时肩状峰的出现，主要是由反应式（8-21）和式（8-23）引起的。这两个反应的活化能在 125.6～175.9kJ/mol 之间。在高于 1000℃的高温环境中，C 也能够与黄铁矿 FeS_2 和硫化亚铁 FeS 进行还原反应：



$$FeS_2 + C \rightarrow Fe + CS_2 \tag{8-24}$$



$$2FeS + C \rightarrow 2Fe + CS_2 \tag{8-25}$$

在由许多有机物组分的环境中，煤中的黄铁矿在低于 700℃时都能被还原分解成 Fe，黄铁矿受热分解的硫（S）容易聚合成大分子硫（Sn），但在碳氢化合物气氛中，那些在黄铁矿晶体表面上刚被热分解出的新生硫原子在它们聚合反应之前，就与碳氢化合物反应生成有机硫。表 8-5 给出在 H_2 和 N_2 气氛中黄铁矿转化成硫化亚铁的平衡常数，此值高就表明黄铁矿更易分解。由表可见，黄铁矿在 H_2 气氛中分解更容易。

表 8-5　黄铁矿转化为硫化亚铁的平衡常数

气 体	温 度/K		
	600	900	1300
N_2	$1/23\times10^{-12}$	5	3.55×10^2
H_2	0.22	10^2	6.0×10^2

8.2.3　黄铁矿的氧化反应

黄铁矿在氧化性条件下的化学反应远较中性、水蒸气或还原气氛下反应复杂，FeS_2 和氧之间应考虑的反应有 13 个，其他反应产物之间的反应有 15 个，研究表明，在空气反应中，一般氧化亚铁（FeO）、硫酸亚铁 $FeSO_4$、硫酸铁 $Fe_2(SO_4)_3$和二氧化硫 SO_2 是最频繁出现的产物。图 8-5 给出黄铁矿在不同气氛和温度下热解和反应的效果。图中横坐标是煤中残留物黄铁矿硫含量占原煤总黄铁硫量的质量百分比。由图可见，在处于空气气氛中黄铁矿在 630℃时，煤中 66％的黄铁矿分解和氧化。在还原性气氛中，在 1000℃时，黄铁矿中的 FeS 却

仅分解 55%～60%（质量百分比）。黄铁矿在空气中的反应主要为



$$FeS_2 + O_2 \rightarrow FeS + SO_2 \quad (8\text{-}26)$$



$$FeS_2 + 3O_2 \rightarrow FeSO_4 + SO_2 \quad (8\text{-}27)$$

煤粉中的黄铁矿颗粒并非完全由 FeS_2 组成，还会含有其他矿物质，这些矿物质的存在对黄铁矿燃烧是不利的。同时，这些矿物质与黄铁矿燃烧产物 FeO 易形成低熔点共晶体。从这个意义上讲，使黄铁矿尽可能与其他矿物质分离，对减轻结渣是有益的。

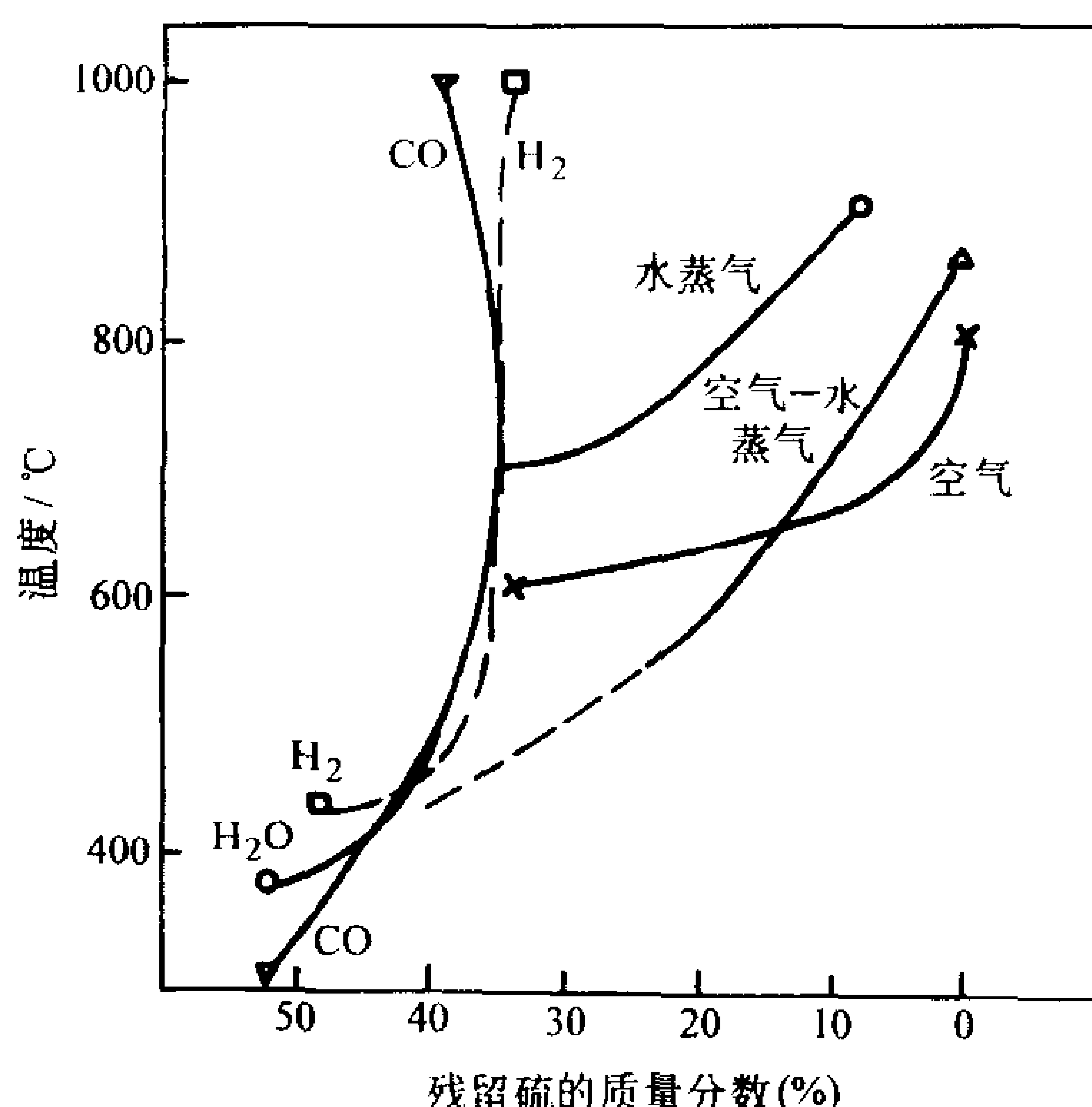


图 8-5　黄铁矿在不同气体中的脱硫行为

FeS 沉积到受热面时其粘附强度很大，一方面是因为粘度低，表面张力小；另一方面是 FeS 的原子构造不完善，它可迅速在沉积表面氧化层扩散。综上分析，黄铁矿引起结渣的条件主要有两点：

1）黄铁矿在煤中分布不均匀。

2）存在较大粒径的黄铁矿颗粒，黄铁矿比煤烧得慢，且硬度大、粒度大、相对密度大，故易冲墙形成结渣。

研究表明，氧气的体积分数对黄铁矿的氧化分解有着极大的影响，在氧气含量 10%～21%（体积分数）范围内，硫的析出率与氧气的体积分数几乎是线性关系（见图 8-6），在氧气含量为 0 时，即炉内是纯惰性气体下的热分解反应条件时，可由试验得出，此时硫的析出率达到 50%（质量分数），而当氧气的体积分数为 20% 时（T = 800～1000℃，τ = 0.5～1.0s 内），硫的析出率可高达 90%（质量分数）之多，是煤的转化率的两倍。因此，黄铁矿是极容易氧化分解的矿物质。

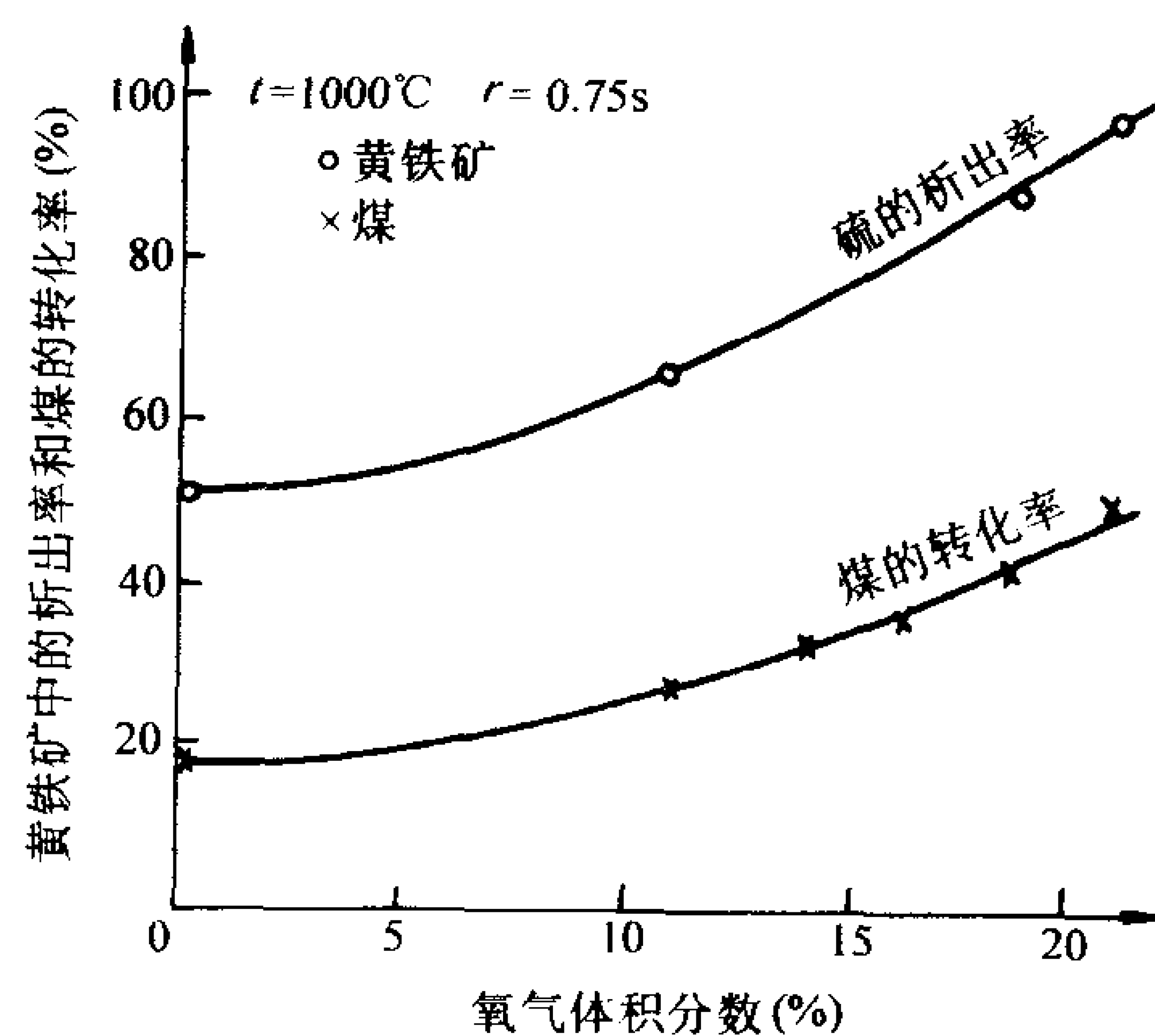


图 8-6　氧气的体积分数对黄铁矿氧化分解的影响

8.2.4　燃料中单质硫的化学转化

在还原性气氛或惰性气氛中，燃料中存在的单质硫或反应释放出的单质硫

与燃料中的碳氢化合物能生成 C—S 键，从而使无机硫转变为煤中有机硫。这种转变在温度 700℃以上时变得更加剧烈，已为许多研究结果所证实。单质硫可以与烃类反应生成硫醇，即



$$RH + S \rightarrow RSH \qquad (8\text{-}28)$$

单质硫也可与硫化物反应生成二硫化物，接着与烃反应生成硫醇：



$$RSR + S \rightarrow RSSR \qquad (8\text{-}29)$$



$$RSSR + 2RH \rightarrow 2RSH + RR \qquad (8\text{-}30)$$

生成的硫醇可进一步与烃反应生成 H_2S。由于生成的有机硫化物相对很稳定，煤中的单质硫不会完全以硫化氢的形式逸出。在氧化性气氛中，单质硫被氧化生成 SO_2 或 SO_3。



$$S + O_2 \rightarrow SO + O \rightarrow SO_2 \qquad (8\text{-}31)$$



$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (8\text{-}32)$$

纯硫氧化的惟一特点在于生成的 SO_3 的质量分数通常较在硫化物氧化中得到的 SO_3 的大得多（约 20%）。

8.2.5　SO_2 生成的反应动力学

煤燃烧时，硫分的析出是一个很复杂的过程，硫分的析出速率和析出量与很多因素有关，而且假定的析出机理不同，得到的动力学参数不同。因此，得到的结论只适用于某种特定的条件。硫分析出最简单的机理是不考虑硫的存在形态，认为煤中的硫分直接转化为气态硫产物。假定反应是一级反应，气态硫产物的生成速率可表示为

$$-\frac{\mathrm{d}w_S^*}{\mathrm{d}\tau} = kw_S^* \qquad (8\text{-}33)$$

$$k = A\exp(-E_a/RT) \qquad (8\text{-}34)$$

式中　w_S^*——煤中硫的质量分数；

k——反应速率常数单位为 $m^3/mol\cdot s$。

对于快速热解（1000K/s），不考虑 H_2S 与碳反应，在硫析出阶段，温度（T）范围从 973～1223K，活化能（E_a）为 20～100kJ/mol。

8.3　燃烧过程中 SO_3 及 H_2S 的生成

8.3.1　SO_3 的生成机理

由前述可知，燃料中硫通过燃烧反应主要转化成 SO_2，但如果燃烧区内含有

富余氧分，也有少量的 SO_2 被氧化为 SO_3，这一反应可表达为两个基元反应，即



$$O_2 \rightarrow O + O \tag{8-35}$$



$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 \tag{8-36}$$

图 8-7 给出了火焰中 SO_2 转化为 SO_3 的转化率。由图可见，尽管在火焰燃烧气体中所得到的 SO_3 的体积分数很小，但却比平衡计算所得的体积分数要大，实际上在大型燃烧器中，例如燃用含硫燃料的工业炉中，也出现过这种同样的现象。

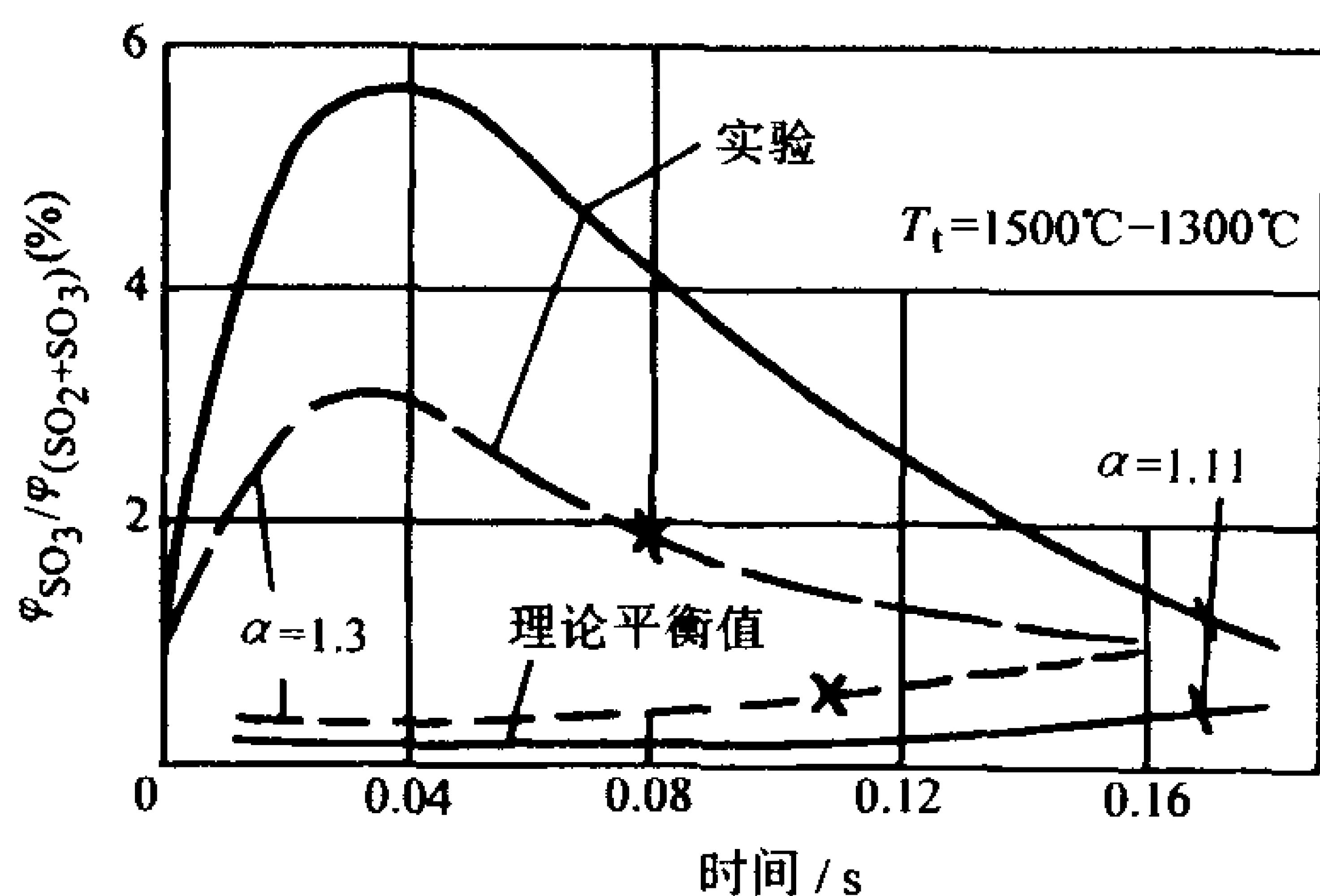


图 8-7 火焰中 SO_2 转化为 SO_3 的转化率

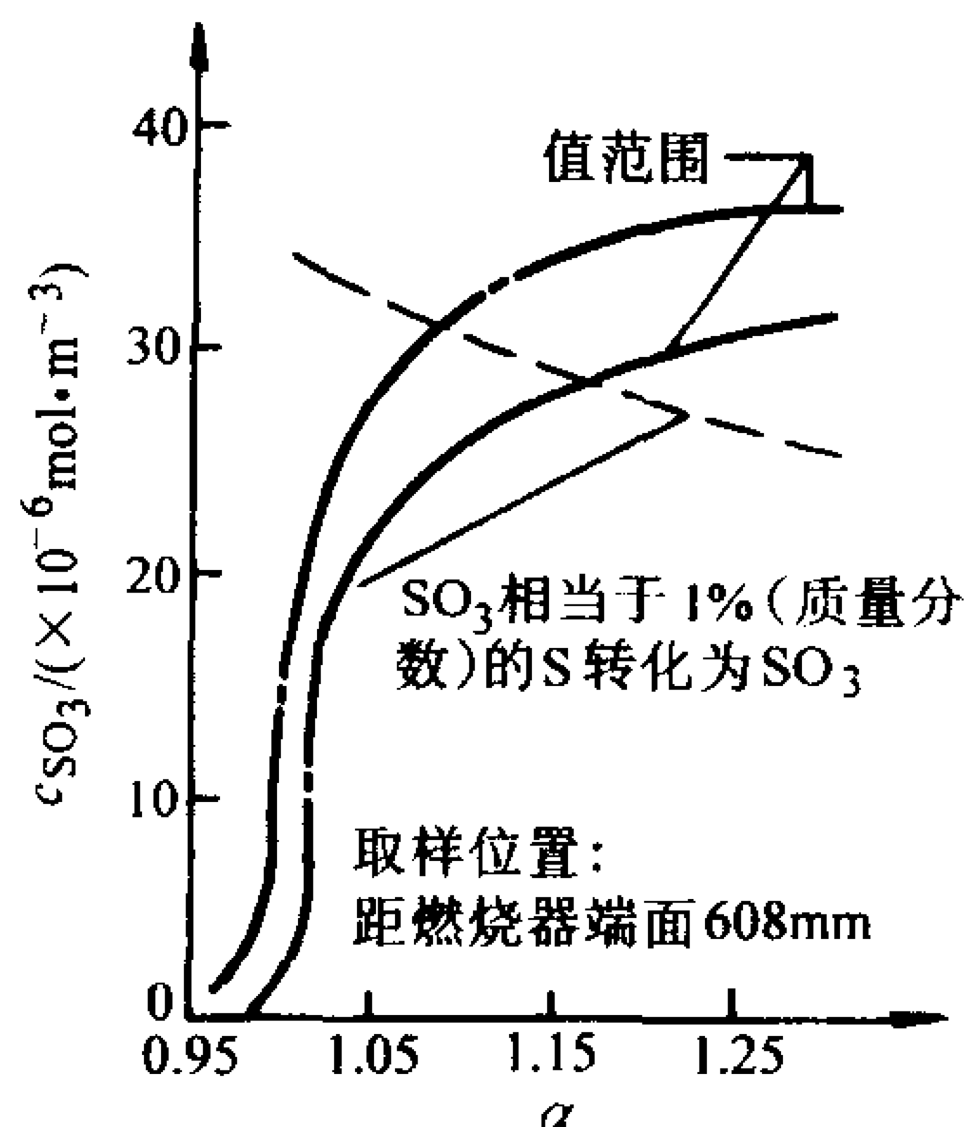


图 8-8 烃火焰中过量空气对 SO_3 生成的影响

这种 SO_3 浓度超平衡现象受初始氧的体积分数的影响很大。图 8-8 给出烃火焰过量空气系数对 SO_3 生成的影响。由图可见，在富燃料 $\alpha \leqslant 1$ 的状态，实际上没有 SO_3。在转到过量空气为 1%（体积分数）状态，发现了 SO_2 向 SO_3 的转化在急剧增加；但进一步增加空气只能引起上述转化很少的增加。而且在火焰中生成的 SO_3 在火焰温度下是不稳定的，大部分在 1/10s 内又分解成 SO_2 和 O_2。



$$SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{8-37}$$

由图 8-7 可清楚地看到生成和分解过程的进程。

对于 SO_3 浓度的超平衡生成机理的解释还未定论，但已有的证据说明这种超平衡状态受到物质的催化作用。研究发现，燃用含硫燃料，或把浓度小的含硫燃料加到烃中，或把 SO_2 加到烃中等等都可得到这类超平衡的状态。图 8-9 给出了 V_2O_5、Fe_2O_3 和 SiO_2 等对 SO_3 生成的催化作用。由图可见，Fe_2O_3 的催化作用在 610℃ 左右最大，V_2O_5 在 540℃ 左右时出现最大值，SiO_2 在 950℃ 左右出现最大值。SO_2 氧化为 SO_3，其中，V_2O_5 的催化作用最强。此外，Al_2O_3 和 Na_2O 也对 SO_2 的氧化具有催化作用（图中未绘出）。

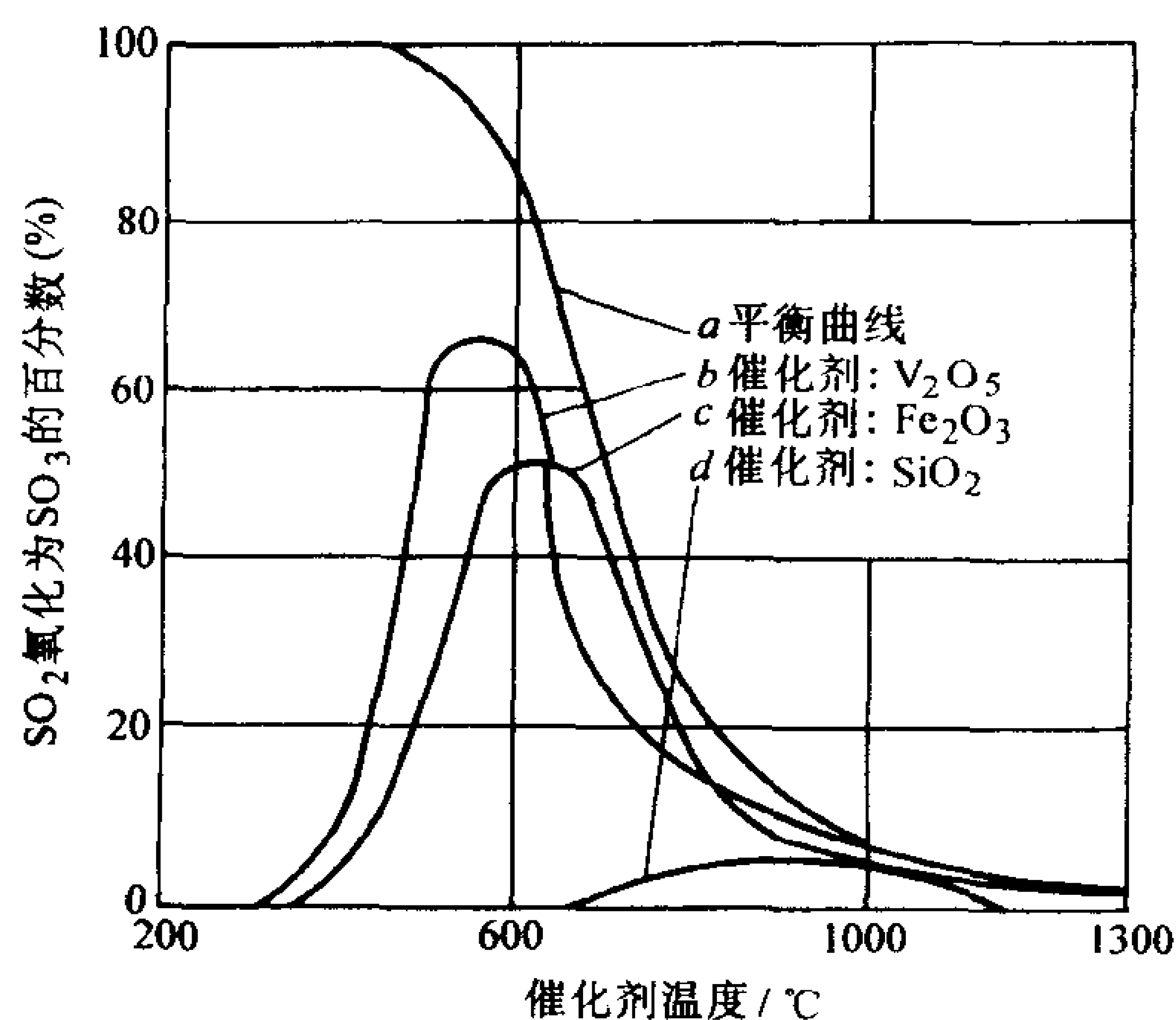


图 8-9　催化剂作用下 SO_2 转化为 SO_3 的转化率

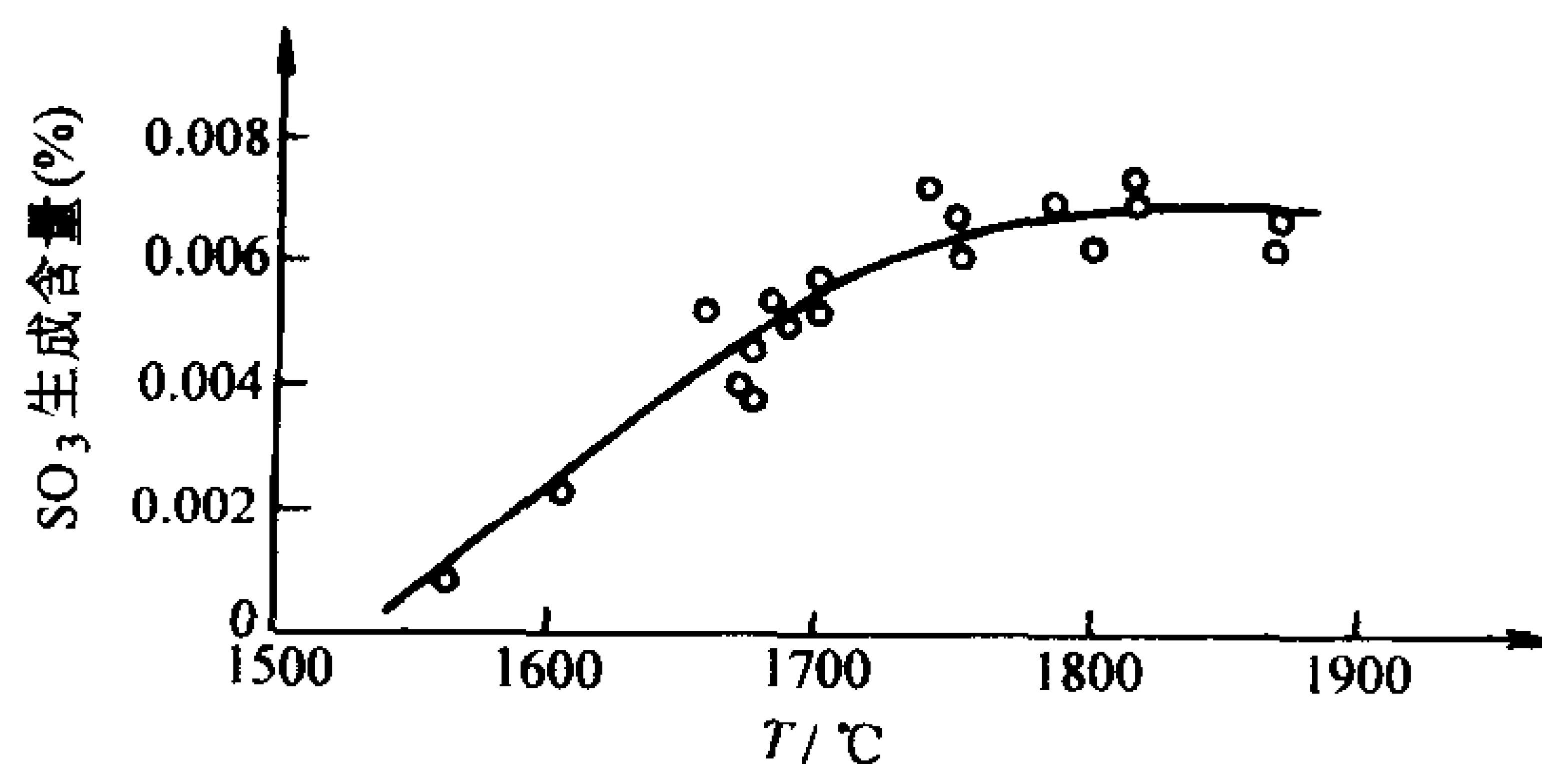


图 8-10　燃烧区温度对 SO_3 生成的影响

温度是影响 SO_3 生成的重要因素。温度越高，氧的离解反应速度越高，使 SO_3 生成含量提高。但是，SO_2 的氧化是放热反应，其热效应为 95.6kJ/mol，故温度升高虽能增加反应速率，却会使转化率下降，这种情形在图 8-10 中可以清楚地看见。由图可见，温度 1700℃ 以下时，SO_3 生成含量基本上与温度成正比，而在更高的温度下，SO_3 含量趋于一个定值，流体动力和混合状况决定 SO_3 的生成。

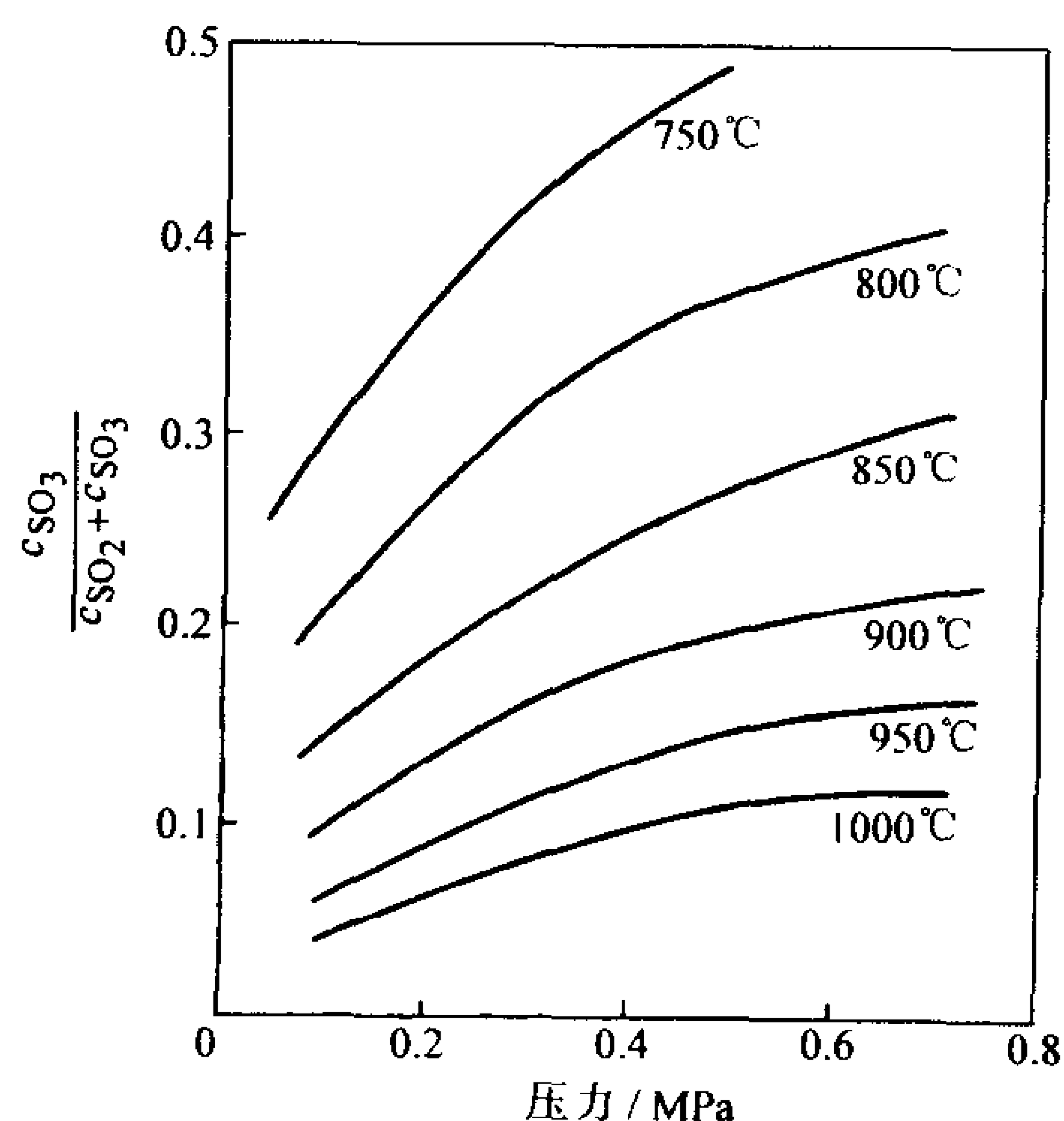


图 8-11　系统压力对 SO_3 生成的影响

图 8-11 中给出了压力对 SO_2 向 SO_3 转化率的影响。化学平衡在压力增加时向 SO_3 方向移动，使其平衡浓度增加，这样在增压流化床锅炉中，如其床

温为900℃，压力为0.6MPa，富余氧的体积分数为10%，则煤中的硫分将有20%（质量分数）最终以SO_3形式析出，这是非常值得注意的。在微正压燃烧煤粉或油时，燃料中硫的转化率也比常压下高。

最后，还应指出若燃烧室局部处于还原性气氛，对已生成的SO_3具有还原作用，即



$$SO_3 + CO \rightarrow SO_2 + CO_2 \tag{8-38}$$

8.3.2 SO_3生成的反应动力学

SO_3生成的主导反应是反应式（8-35）、式（8-36），可合并成



$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + O \tag{8-39}$$

布德特（Burdett）等人给出了在900～1350K温区内，反应式（8-39）的速度常数为

$$k = (2.6 \pm 1.3) \times 10^6 \exp[(-23000 \pm 1200)/T] \tag{8-40}$$

由于反应式（8-39）是二级反应，因而k的单位是$m^3/(mol \cdot s)$。计算结果表明，在常压下，反应区氧的体积分数为5%和10%时，SO_3的平衡浓度可分别达$8 \times 10^{-6} mol/m^3$和$20 \times 10^{-6} mol/m^3$。布德特等人在试验中有意识地采用高氧含量，并加入水蒸气，以检验如下反应



$$SO_2 + OH \rightarrow SO_3 + H \tag{8-41}$$

结果发现，通过反应式（8-41）而生成的SO_3的量值是可以忽略的，从而验证了反应机理的正确性，则SO_3生成浓度的控制方程为

$$\frac{dc_{SO_3}}{d\tau} = k c_{SO_2} c_{O_2} \tag{8-42}$$

式中 c_{SO_3}、c_{SO_2}和c_{O_2}——分别表示SO_3、SO_2和O_2的浓度，单位为mol/m^3。

8.3.3 H_2S的生成途径及反应动力学

由前面的分析可知，H_2S主要生成于还原性气氛，其中包括有机硫和无机硫的热分解和反应。有机硫由于化学结构的不同，分解温度一般处在300～800℃范围内，过程为



$$有机硫 \rightarrow H_2S + \cdots \tag{8-43}$$

黄铁矿硫在还原性气氛中与氢在稍低于500℃的温度下发生反应，生成硫化亚铁和硫化氢，即



$$FeS_2 + H_2 \rightarrow FeS + H_2S \tag{8-44}$$

在温度超过900℃时FeS进一步生成Fe，即



$$FeS + H_2 \rightarrow Fe + H_2S \tag{8-45}$$

对于反应式（8-44）和式（8-45）的反应速率常数可表示为

$$k = A\exp(-E_a/RT) \tag{8-46}$$

式中　A 和 E_a/R 的参数由表 8-6 给出。

表 8-6　由 FeS_2 形成 H_2S 的反应动力学参数

反应	A/（m/s）	E_a/R/K
反应式（8-44）	0.390	23654
反应式（8-45）	3.47	27680

H_2S 是一种还原性气体，因此在进入氧化性气氛中又将被氧化为 SO_2。但 H_2S 也可直接进行固硫反应，生成 CaS，故在吸收剂加入时，部分 H_2S 将在转化为 SO_2 之前被反应成 CaS。

8.4　石灰石燃烧固硫的机理

8.4.1　燃烧固硫的基本过程

石灰石（$CaCO_3$）燃烧固硫反应是典型的气固两相反应，主要包括石灰石煅烧形成多孔 CaO 颗粒和 CaO 颗粒固硫两个过程。图 8-12 显示了石灰石在氧化气氛下燃烧固硫的基本过程。

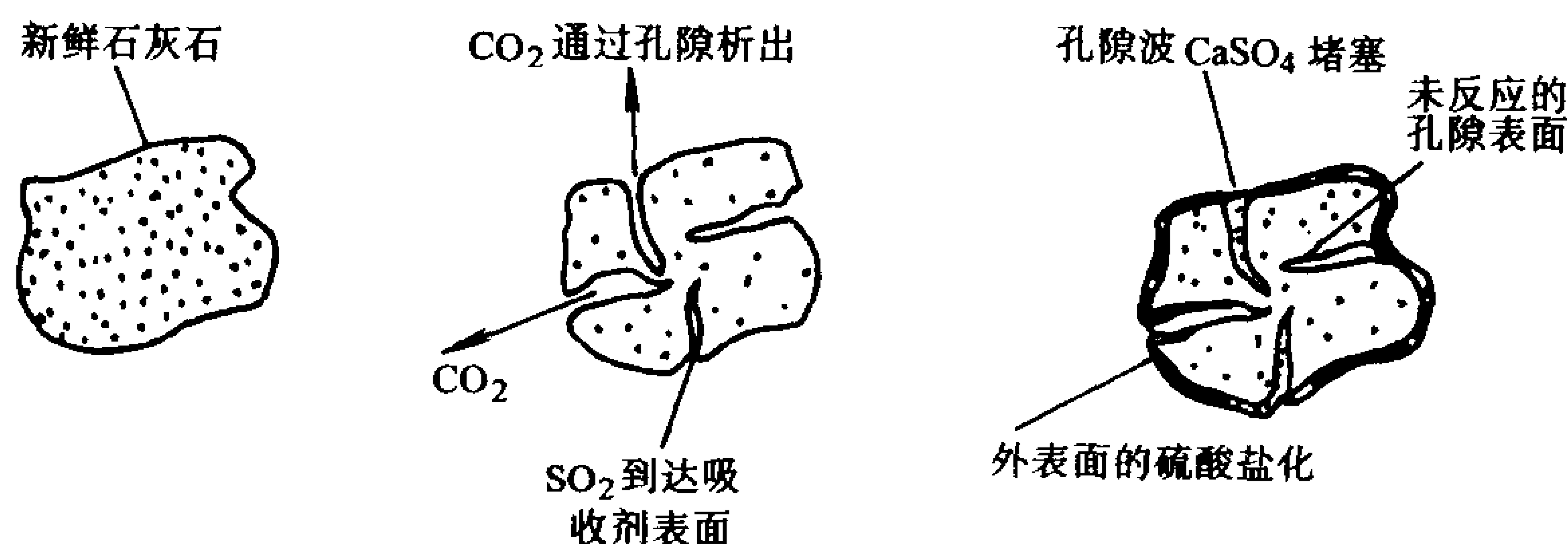


图 8-12　石灰石燃烧固硫过程

石灰石燃烧过程是指石灰石在进入炉内后，首先在 800℃ 以上的温度区进行煅烧反应，生成多孔的 CaO 颗粒和 CO_2 气体。



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 183\text{kJ/mol} \tag{8-47}$$

CaO 颗粒固硫过程是指煅烧后的 CaO 颗粒在炉内富燃料区（还原性气氛）与 H_2S、COS 的反应及在贫燃料区（氧化性气氛）与 SO_2 进行固硫反应。

在炉内富燃料区（还原性气氛下），煤中已析出一部分硫，主要以 H_2S 和 COS 的状态存在。CaO 与 H_2S 和 COS 反应生成 CaS。

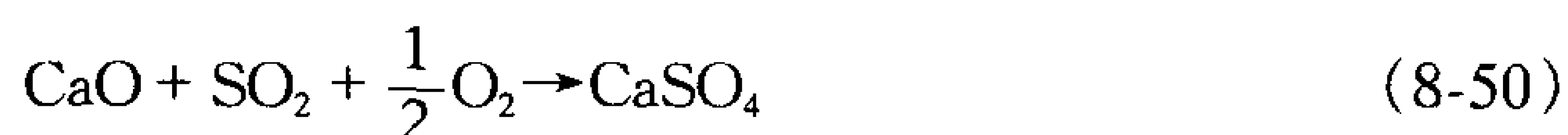


$$CaO + H_2S \rightarrow CaS + H_2O \tag{8-48}$$



$$CaO + COS \rightarrow CaS + CO_2 \tag{8-49}$$

在炉内贫燃料区（氧化性气氛下）的固硫反应是 SO_2 和 CaO 的反应。



$$CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4 \tag{8-50}$$

对于反应式（8-50）的硫酸盐化过程，反应速率主要受 SO_2（或 O_2）在 CaO 颗粒中的孔隙扩散控制。SO_2（或 O_2）通过吸收剂颗粒中的多孔扩散和 $CaSO_4$ 产物层的离子扩散与 CaO 反应。由于高温下 $CaSO_4$ 的摩尔体积是 CaO 的 2.72 倍，因此脱硫反应时 CaO 微核膨胀。随着这些组成多孔吸收剂颗粒的微核膨胀，颗粒孔隙的减少和产物层增厚阻碍了 SO_2 的进一步扩散，从而减缓硫酸盐化速率。可见，多孔结构和产物层的离子扩散对脱硫反应影响很大。由于多孔结构包括比表面积和孔径两个方面，因此在理论上吸收剂的比表面积越大，孔径越大，产物层的离子扩散速率越大，硫酸盐化（脱硫反应）就越理想。

从图 8-13 可以发现，温度对 SO_2 平衡浓度影响很大。当温度低于 1100℃时，SO_2 化学平衡浓度低，化学转化率高。但温度超过 1100℃后，SO_2 化学平衡浓度急剧上升；到了 1200℃，$CaSO_4$ 开始分解，SO_2 化学平衡浓度已经非常高，进行脱硫反应已很困难。在理论上，温度低时脱硫反应率高，但温度低反应速度太慢。研究发现，最佳燃烧固硫反应区域一般在 800～1100℃之间。机理性试验表明，在流化床内脱硫过程的限速机制有两种，即 SO_2 与石灰石的接触过程和硫盐化，或可分为化学反应动力学和传质控制两个方面。热力学过程在正常条件下不会对脱硫造成实质性影响，仅在高温，低氧条件下才可能制约脱硫过程。表 8-7 给出了常见的各种反应物和生成物的摩尔体积。

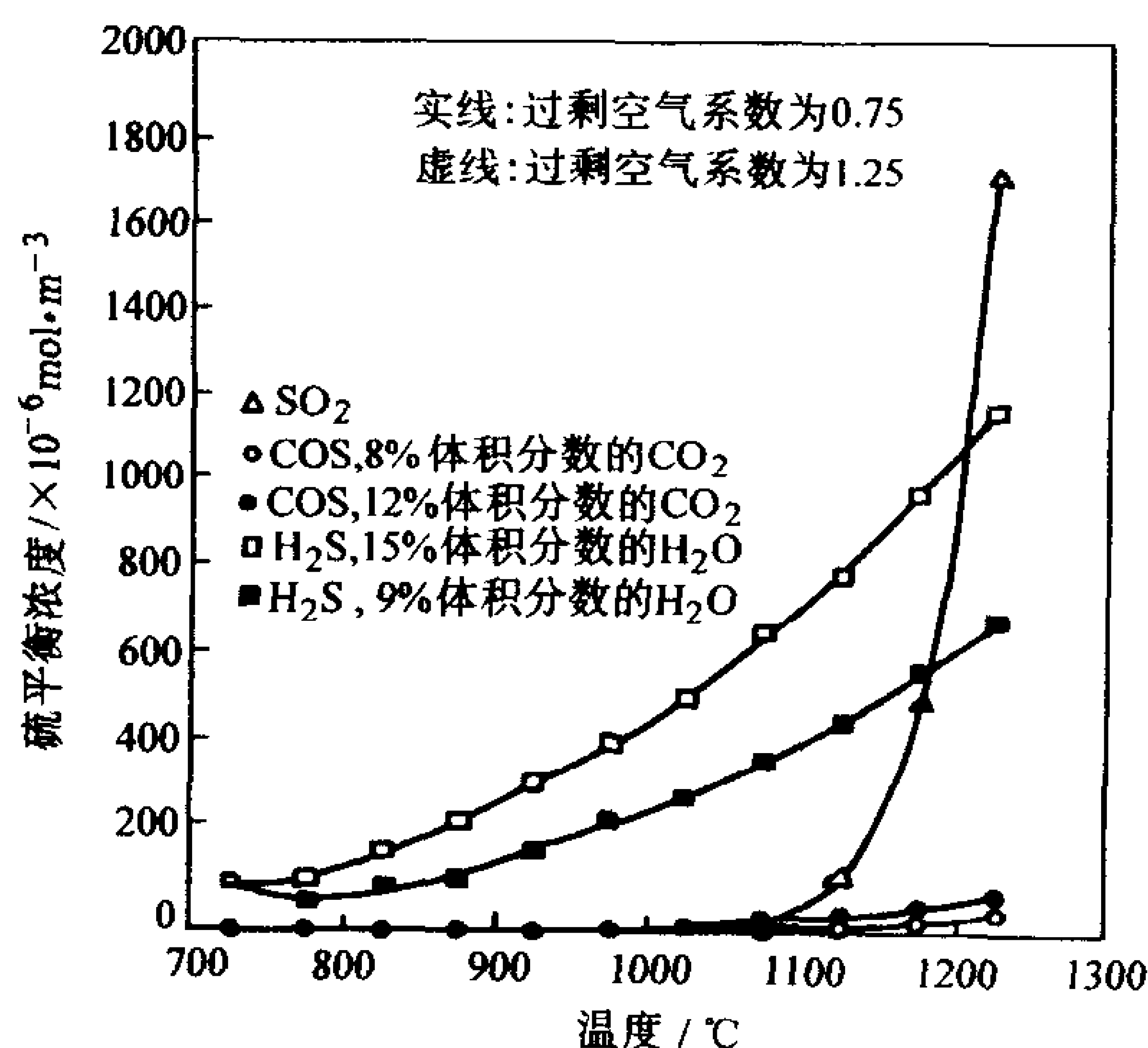


图 8-13 硫化反应的平衡浓度

表 8-7　各种脱硫反应物和生成物的摩尔容积

反应物	$CaCO_3$	CaO	$CaSO_4$	CaS
摩尔体积/（cm^3/mol）	36.9	16.9	46.0～52.22	28.9
生成物	MgO	ZnO	$MgSO_4$	$ZnSO_4$
摩尔体积/（cm^3/mol）	11.05	15.51	44.2	45.56

因为 CaS 摩尔体积（28.9cm^3/mol）小于 CaO 母体 $CaCO_3$（36.9cm^3/mol）的摩尔体积，硫化反应时，孔隙不易堵塞，因此钙利用率只与含硫气体的浓度有关，含硫气体浓度越大，钙利用率越高。可见，在燃烧过程中的富燃料区非常有利于硫化反应，固硫率较高。但随着燃烧过程空气加入，进入贫燃料区后，CaS 与 O_2 进行下列反应。



$$CaS + 2O_2 \rightarrow CaSO_4 \tag{8-51}$$



$$CaS + 3O_2 \rightarrow CaO + SO_2 \tag{8-52}$$

从图 8-13 中可以发现，当温度大于 750℃ 后，H_2S 和 COS 平衡浓度随温度升高而逐渐增大，尤其是 H_2S；并且 H_2S 的平衡浓度随水分的增大而增大；COS 随 CO_2 浓度增大其平衡浓度亦增大。这说明 CaO 在高温下的硫化反应将受到平衡浓度的限制。

8.4.2　石灰石煅烧反应动力学

8.4.2.1　石灰石的煅烧

天然石灰石是一种致密的无规则结构，其孔的容积（BJH）和表面积（BET）都很小。因此为达到高效固硫的目的，首先需要由石灰石煅烧成多孔的 CaO。煅烧需要一定条件，这个条件可以用 CO_2 平衡分压或对应的煅烧平衡温度表示。只有当颗粒温度高于它们所处的环境对应的煅烧平衡温度时，煅烧才能发生。煅烧平衡温度和 CO_2 平衡分压的关系可表示为

$$p_e = 1.2 \times 10^7 \exp(-1912.4/T) \tag{8-53}$$

式中　p_e——平衡分压，单位为 10^{-5}Pa；

T——煅烧平衡温度，单位为 K。

$CaCO_3$ 煅烧的平衡温度与平衡分压的关系曲线由图 8-14 示出。由图可见，随石灰石煅烧的平衡温度提高，CO_2 平衡压力也相应提高。

图 8-15 给出 $CaCO_3$ 的分解平衡温度与平衡时体积分数的关系。$CaCO_3$ 的分解温度随 CO_2 的体积分数升高而升高。通常烟气中含 14%（体积分数）左右 CO_2，这时 $CaCO_3$ 分解温度约为 765℃，低于此温度，CaO 会吸收 CO_2 再度成为 $CaCO_3$。

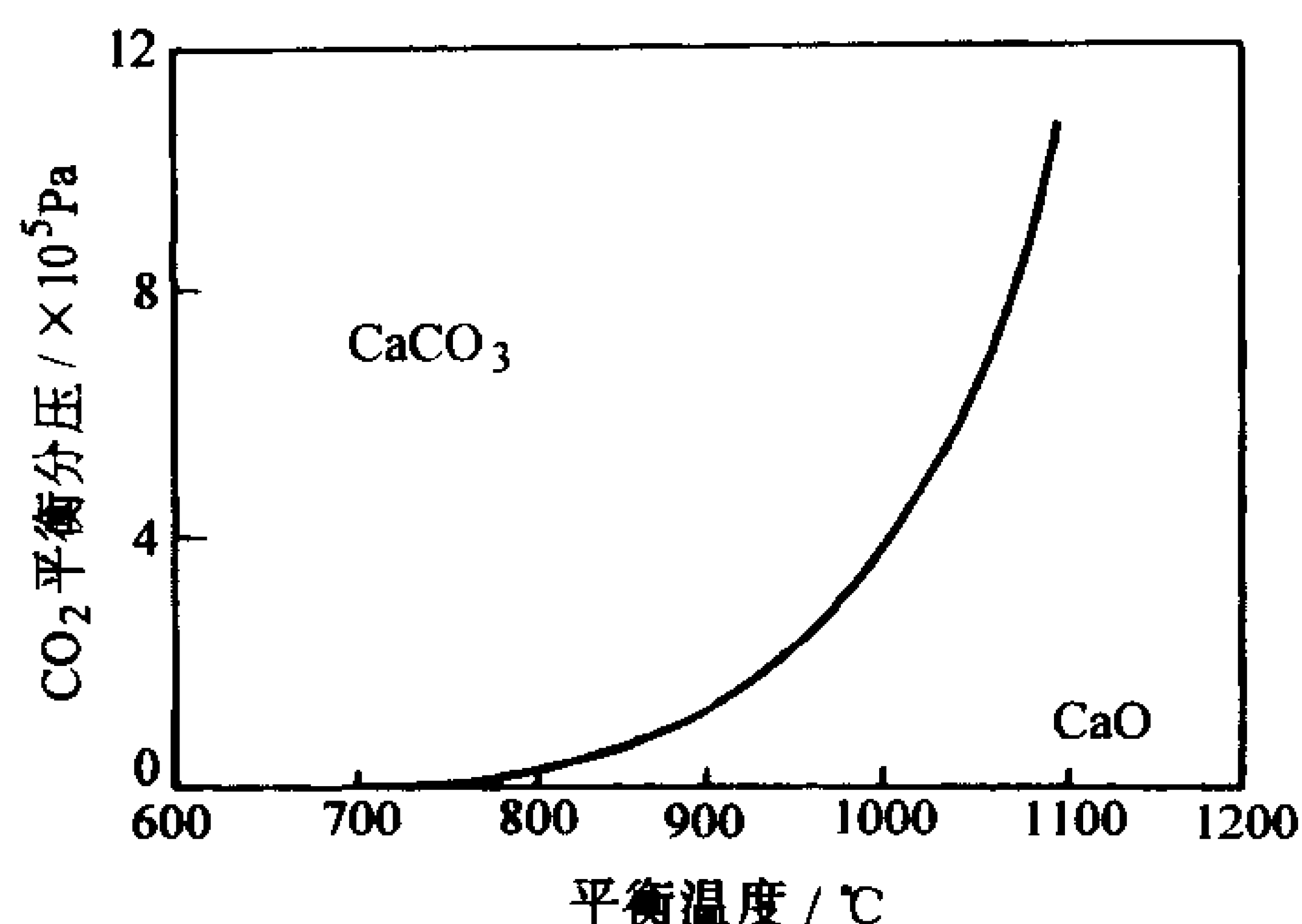


图 8-14 石灰石煅烧的平衡温度与平衡分压

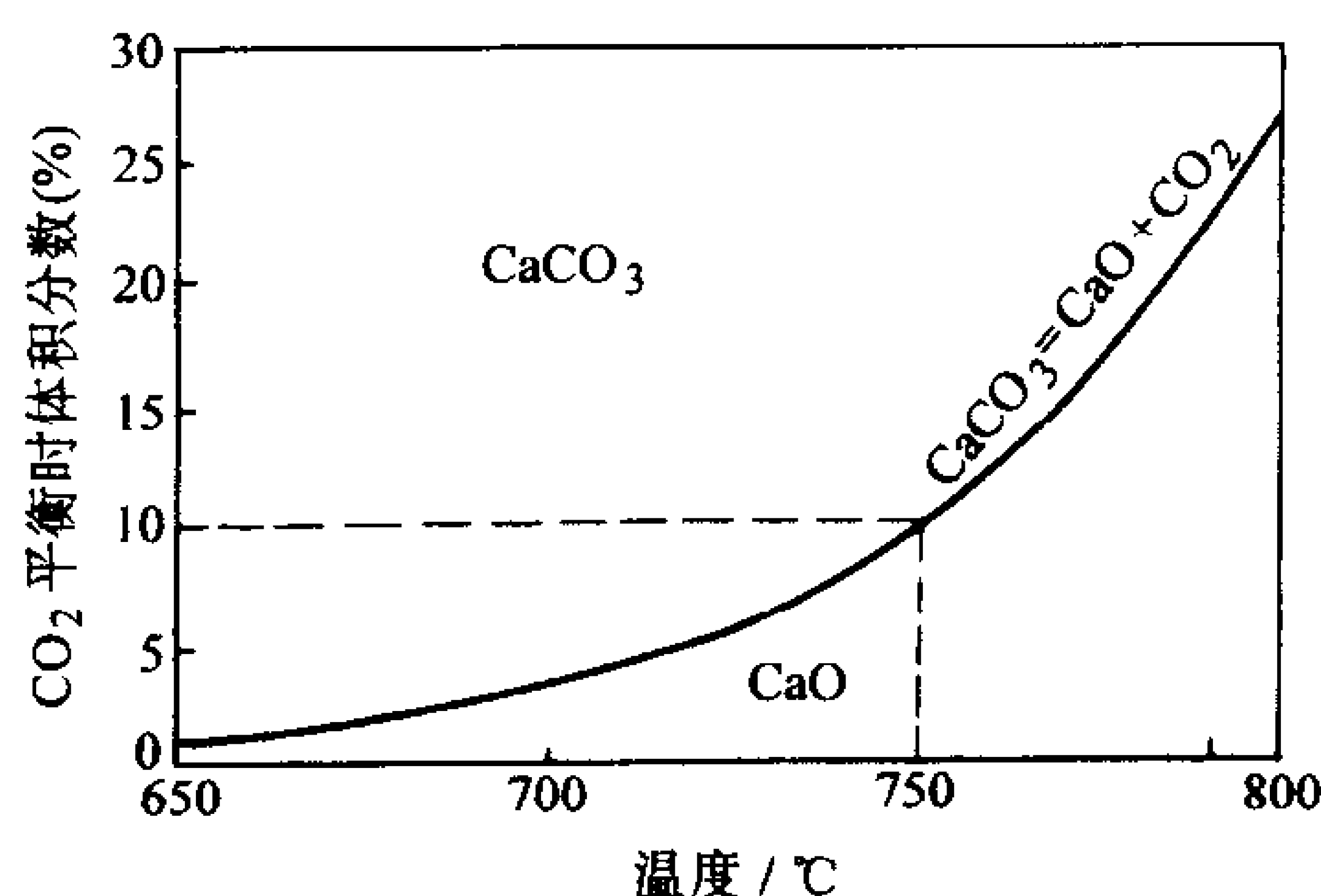


图 8-15 $CaCO_3$ 的分解温度与 CO_2 平衡时体积分数关系

石灰石煅烧速率常数可写成阿累尼乌斯（Arrhenius）公式的形式。

$$k = A\exp(-E_a/RT) \tag{8-54}$$

石灰石煅烧速率常数与石灰石煅烧条件和石灰石自身特性有关。已有研究结果表明，石灰石煅烧的活化能主要处于 40～205kJ/mol 范围。指前因子 A 在 $(7.14 \sim 7.31) \times 10^5$ 的范围。

达洛第等（Darraudi et al.）研究发现，CO_2 的分压对石灰石煅烧反应速率常数 k 的影响可由下面关系式修正。

$$k_m = k \quad p < 10^{-2} p_e \tag{8-55}$$

$$k_m = k(p_e - p)/p_e \quad p \in [10^{-2} p_e, p_e] \tag{8-56}$$

式中 k_m——修正后的反应速率常数；

p——CO_2 的分压，单位为 Pa。

8.4.2.2 石灰石煅烧的等温动力学研究

石灰石煅烧的等温动力学分析试验，一般是在流化床反应器等装置上进行，用 X 来表示石灰石分解的转化率

$$X = \frac{n_{CaO}}{n_{CaCO_3} + n_{CaO}} \tag{8-57}$$

式中 n_{CaO}和 n_{CaCO_3}——分别为煅烧生成的 CaO 和残存的 $CaCO_3$ 的物质的量。石灰石煅烧的反应速度常数 k 可由下式计算

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \tag{8-58}$$

式中函数 $f(X)$ 与限速机理有关，将上式积分可得

$$F(X) = \int_0^X 1/f(X)dX = kt \tag{8-59}$$

表 8-8 列出了典型的限速机制及其 $f(X)$ 和 $F(X)$ 函数形式。表中代号 D_1，

D_2，D_3，D_4，A_1，A_2，A_3，R_2，R_3 分别表示扩散、随机核化和界面反应三类限速机制。

表 8-8 煅烧的等温反应动力学模式

代号	$f(X)$	$F(X)$	限速机制
D_1	$1/(2X)$	X^2	一维扩散
D_2	$-\frac{1}{\ln(1-X)}$	$(1-X)\ln(1-X)$	二维扩散
D_3	$\frac{3}{2}\frac{(1-X)^{2/3}}{1-(1-X)^{1/3}}$	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$	三维扩散
D_4	$\frac{3}{2}\frac{1}{(1-X)^{-1/2}-1}$	$\left(1-\frac{2}{3}X\right)-(1-X)^{2/3}$	三维扩散
A_1	$1-X$	$-\ln(1-X)$	随机核化
A_2	$2[-\ln(1-X)^{1/2}](1-X)$	$-\ln(1-X)^{1/2}$	随机核化
A_3	$3[-\ln(1-X)^{2/3}](1-X)$	$-\ln(1-X)^{2/3}$	随机核化
R_2	$(1-X)^{1/2}$	$2[1-(1-X)^{1/2}]$	界面反应
R_3	$(1-X)^{2/3}$	$2[1-(1-X)^{2/3}]$	界面反应

由式（8-59）可知，$F(X)$ 与 t 的关系曲线是一条直线，其斜率就是反应动力学常数 k；在不同的温度下进行试验，即可求出不同温度下的 k 值。图 8-16 给出了石灰煅烧等温反应动力学的 $\ln k$ 和 $1/T$ 关系曲线。

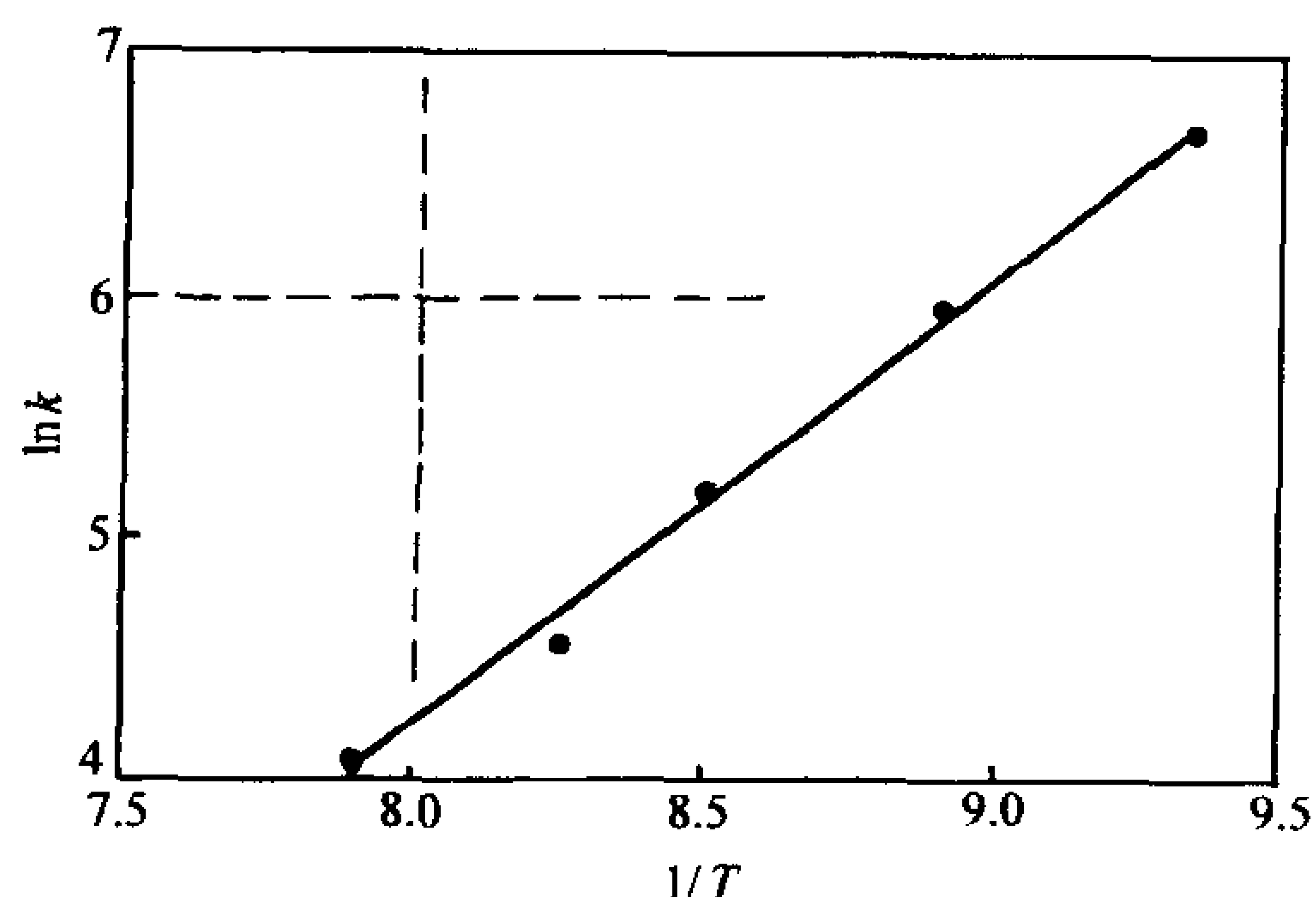


图 8-16 等温反应动力学的 $\ln k$ 和 $1/T$ 关系曲线

8.4.2.3 石灰石煅烧的不等温动力学研究

不等温反应动力学试验一般在热天平上进行。在热天平中放入微量试样，并通过一定的加热速率，测得试样随温度变化的失重曲线（TG 曲线）和失重速率曲线（DTG 曲线），根据 TG 和 DTG 曲线可计算出相应的动力学参数。

温度为 T 时的煅烧转化率定义为

$$X = \frac{TG - TG_0}{TG_{max} - TG_0} \tag{8-60}$$

式中 TG_0——煅烧前的失重（如水分蒸发），单位为 kg；

TG_{max}——煅烧结束后的最终失重量，单位为 kg。

一般采用弗利曼-卡洛（Freeman-Carroll）法来求取不等温动力学参数。不等温反应动力学的控制方程仍可写作

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \tag{8-61}$$

若令 $f(X) = (1 - X)^n$，其中幂指数 n 即反应级数，并引入阿累尼乌斯公式，则上式可化为

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{dT/dt}\exp[-E_a/(RT)](1 - X)^n \tag{8-62}$$

这样利用热天平数，通过式（8-62）两边取对数并作图可得到活化能 E_a，反应级数 n 和指前因子 A。

8.4.3 煅烧石灰石的固硫反应动力学

由前述可知，煅烧石灰石的固硫反应主要包括在炉内富燃料区与 H_2S 和 COS 的固硫反应及在贫燃料区与 SO_2 的固硫反应。反应是典型的气固两相反应，由扩散、吸附和反应三个过程组成。

8.4.3.1 在富燃料区的固硫反应动力学

在富燃料区的固硫反应主要是 H_2S 和 COS 与 CaO 的反应。相对于 H_2S、COS 的浓度，固硫反应是一级反应，反应速率可表示为

$$w = kc_{H_2S}S_{CaO} \tag{8-63}$$

$$w = kc_{COS}S_{CaO} \tag{8-64}$$

式中 c_{H_2S}和 c_{COS}——分别是环境中 H_2S 与 COS 的浓度，单位为 mol/m^3；

S_{CaO}——单位体积 CaO 的表面积，单位为 m^2/m^3；

k——反应速度常数，单位为 m/s；

w——反应速度，单位为 mol/（$m^3 \cdot s$）。

k 显然应由化学动力学和颗粒内外传质因素联合确定，即

$$\frac{1}{k} = \left[\frac{1}{k_S} + \frac{1}{k_m} + \frac{\Delta r}{De}\right]^{-1} \tag{8-65}$$

式中 k_S——硫盐化反应的本征反应速度常数，单位为 m/s；

k_m——颗粒外表面的气膜传质系数，单位为 m/s；

De——内孔有效扩散系数，单位为 m^2/s；

Δr——反应界面至颗粒表面的距离，单位为 m。

k_m 表示为

$$k_m = \frac{ShD_{AB}}{xd_p} \tag{8-66}$$

式中　Sh——薛伍德数，$Sh = 0.332Re^{1/2}Sc^{1/3}$；

d_p——颗粒直径，单位为 m；

x——气体反应物的气体中所占的摩尔分数；

D_{AB}——气体二元扩散系数，单位为 m^2/s。

对于循环流化床 k_m 的值为 20～200m/s。

式（8-65）中第三项表示内孔扩散阻力。随反应进行，反应界面向颗粒内部延伸，Δr 随时间不断增加，故该项阻力随反应时间的延长而增加。

k_S 可写成阿累尼乌斯公式形式，表 8-9 列出了 H_2S 和 COS 与 CaO 反应的活化能。

表 8-9　H_2S 和 COS 与 CaO 反应的活化能数据

反应物	研究者	研究温度区域	活化能 E_a/（kJ/mol）
H_2S	魏斯特莫莱德（Westmoreland）	700～900℃	21.57
	卡玛斯（Kamath）等	700～900℃	15.05
	斯考勒斯（Squires）等	475～700℃	125.4
	阿塔和杜皮尔斯（Attar and Dupius）	560～670℃	154.6
COS	卡玛斯（Kamath）等	300～900℃	16.30
	杨和陈（Yang and Chen）	300～900℃	17.97

8.4.3.2　在贫燃料区的固硫反应动力学

在贫燃料区的固硫是最常见的硫酸盐化反应。一般认为，硫酸盐化反应相对于 SO_2 浓度，反应是一级反应，而与 O_2 浓度基本无关，因此反应速度可表示为

$$w = kc_{SO_2}S_{CaO} \tag{8-67}$$

式中　k——反应速度常数，单位为 m/s；

c_{SO_2}——环境中的 SO_2 浓度，单位为 mol/m^3。

对 SO_2 与 CaO 的固硫反应速率常数也可写成式（8-65）的形式，表 8-10 给出了本征化学反应常数 k_s 的频率因子和活化能。不同研究者用不同方法测出的指前因子 A 及活化能 E_a 有很大差异，一般 A 约为 0.01～2.0m/s，文献报道的活化能数据一般在 34～78kJ/mol 之间。在式（8-65）中 De 由于随反应进行孔隙的不断堵塞而减少，使在贫燃料区的固硫反应（反应式（8-50）中）$\frac{\Delta r}{De}$ 项的阻力增加速度比富燃料区的固硫反应（反应式（8-48）和式（8-49））要快的多。

对于反应式（8-50）中$\frac{\Delta r}{De}$项的阻力是限制反应速度的主要因素。

表 8-10 部分研究者测得的 CaO 硫酸盐化反应速度常数的指前因子和活化能

研究者	实验条件	$A/$（m/s）	$E_a/$（kJ/mol）
巴梯厄（Bhatia）等（1981）	不详		73.0
勃德特（Burdett）（1983）	FB，973～1273K		31.03
德尼勒（Deniell）等（1987）	FB，1073～1273K	0.31±0.1	52.11
西蒙斯（Simons）等（1987）	<1320K	0.3	$9.05+8.0\exp(-5.412X)$
张洪（1992）	1073～1323K 1073～1323K[2]	2.27 $37.7\exp(-11.07X)$	37.7 $2.12\exp(-24X)$

对煅烧石灰石的硫酸盐化反应过程中，在反应生成物将围绕着单个孔隙形成一层致密的产物层，在产物层中扩散主要为离子扩散，扩散系数 D_p 表示为

$$D_p = A_p \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right) \tag{8-68}$$

式中 D_p——产物层离子扩散系数，单位为 m^2/s；

A_p——指前因子，单位为 m^2/s；

E_p——产物层扩散活化能，单位为 kJ/mol。表 8-11 给出有关产物层扩散参数的研究结果。

表 8-11 产物层扩散参数

研究者	样品	产物层扩散参数	
		指前因子 $A_p/$（m^2/s）	活化能 $E_{ap}/$（kJ/mol）
李绚天	$CaCO_3$	6.46×10^{-7}	139.0±10.0
陆永琪	CaO	3.10×10^{-6}	144.92
陆永琪	$CaCO_3$	4.20×10^{-7}	118.76

根据试验研究结果，在流化床运行的正常温区（800～950℃）和风速下，气膜传质系数一般在 10～100m/s 数量级，表观速度常数 k 约为 $(3.0\sim9.0)\times10^{-2}$m/s 之间。图 8-17 中给出了 850℃ 时，石灰石（$d_p=1.764$mm）脱硫的不同阶段中各种阻力在总阻力所占的份额。可以肯定的是，气膜扩散阻力从未超过 10%，化学反应阻力在转化率大于 18% 后已不占主导地位，而让位于内孔扩散阻力。此外，晶粒越小，气膜传质阻力越小，内孔扩散阻力也越小。因此，在石灰石晶粒小于 0.25mm 时，可以认为脱硫反应是由反应动力学控制的，而直径大于 2mm 的颗粒，则主要受内孔扩散控制，尤其是在反应后期。

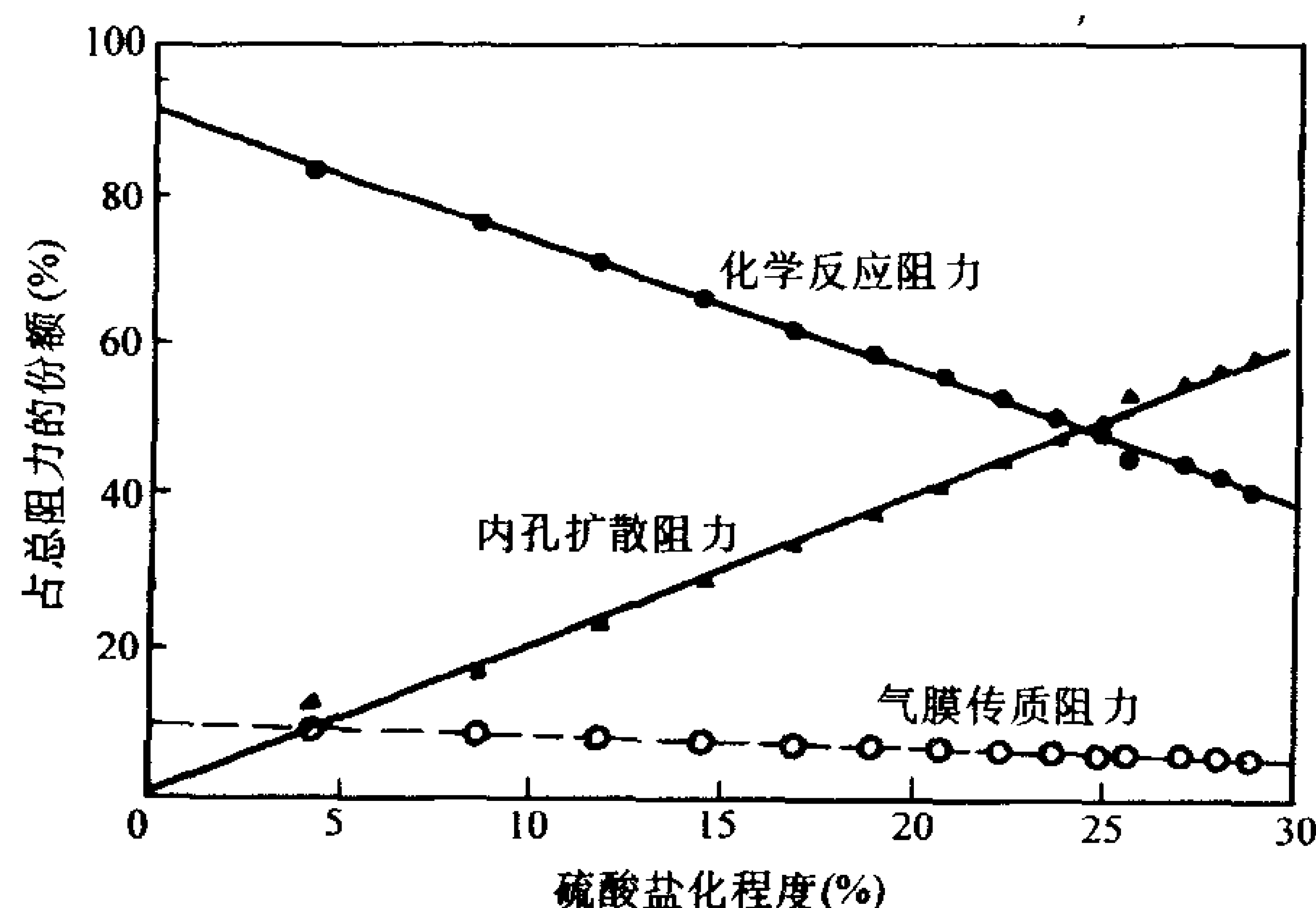


图 8-17　各种阻力在硫酸盐化反应总阻力中的相对份额

8.4.4　石灰石煅烧和固硫过程孔隙结构的变化

8.4.4.1　石灰石煅烧过程的孔隙结构变化

石灰石颗粒在煅烧后的孔隙结构直接关系到吸收剂的活性。比表面积越大，固硫反应活性越好。一般可以认为煅烧石灰石中的孔隙根据其形成机理可分为机械孔和理论孔两种。**机械孔**是由破碎时的机械力或煅烧时的热应力形成的裂纹和爆孔；而**理论孔**是由于 $CaCO_3$ 的分解产生的微小孔隙。通常较大的裂纹和爆孔形成的机械孔起着贮集脱硫产物和提供扩散通道的作用，而微小的理论孔（$<0.1\mu m$）则为化学反应提供巨大的反应表面。在 SEM 电镜分析中，放大因数为 250～1000 时，一般只能观察到大的裂纹和爆孔；而放大因数大于 7500 时，才能观察到亚微米级的孔隙，以及孔隙结构的典型特征，如死端、曲径、环路等；但孤立孔是无法观察和辨认的。斯皮兹波根（Spitsbergen）认为煅烧后石灰石的孔结构取决于母体结构、杂质含量及特性、煅烧条件三个方面；并认识到颗粒外围的平均孔径大于内部是有利于提高煅烧石灰石的反应活性。

煅烧过程中，石灰石颗粒内孔隙体积不断扩大，BET 比表面积（单位质量吸收剂的表面积）也不断增加，见图 8-18。可以看出，煅烧初期，比表面积增加较快，而后期增加较慢。原因是煅烧还伴随着烧结过程，因此煅烧后期随着平均孔隙的增加，比表面积增加较少。在某一煅烧程度下的孔隙体积 $V_{p,x}$ 可用下式计算

$$V_{p,x} = \left(V_{p,0} + \frac{23}{44}\frac{x}{100}\frac{x_{100}}{100}\right)\Big/\left(1 - \frac{x}{100}\frac{x_{100}}{100}\right) \tag{8-69}$$

式中　$V_{p,0}$——石灰石母体的孔体积，单位为 m^3/kg；

x——煅烧份额；

x_{100}——石灰石的最大失重量的份额。

平均孔径随煅烧程度的变化见图 8-19，试验中煅烧程度可根据石灰石的失重程度计算。煅烧的结果产生不同大小的孔隙，故颗粒内部将存在一个孔隙直径分布。

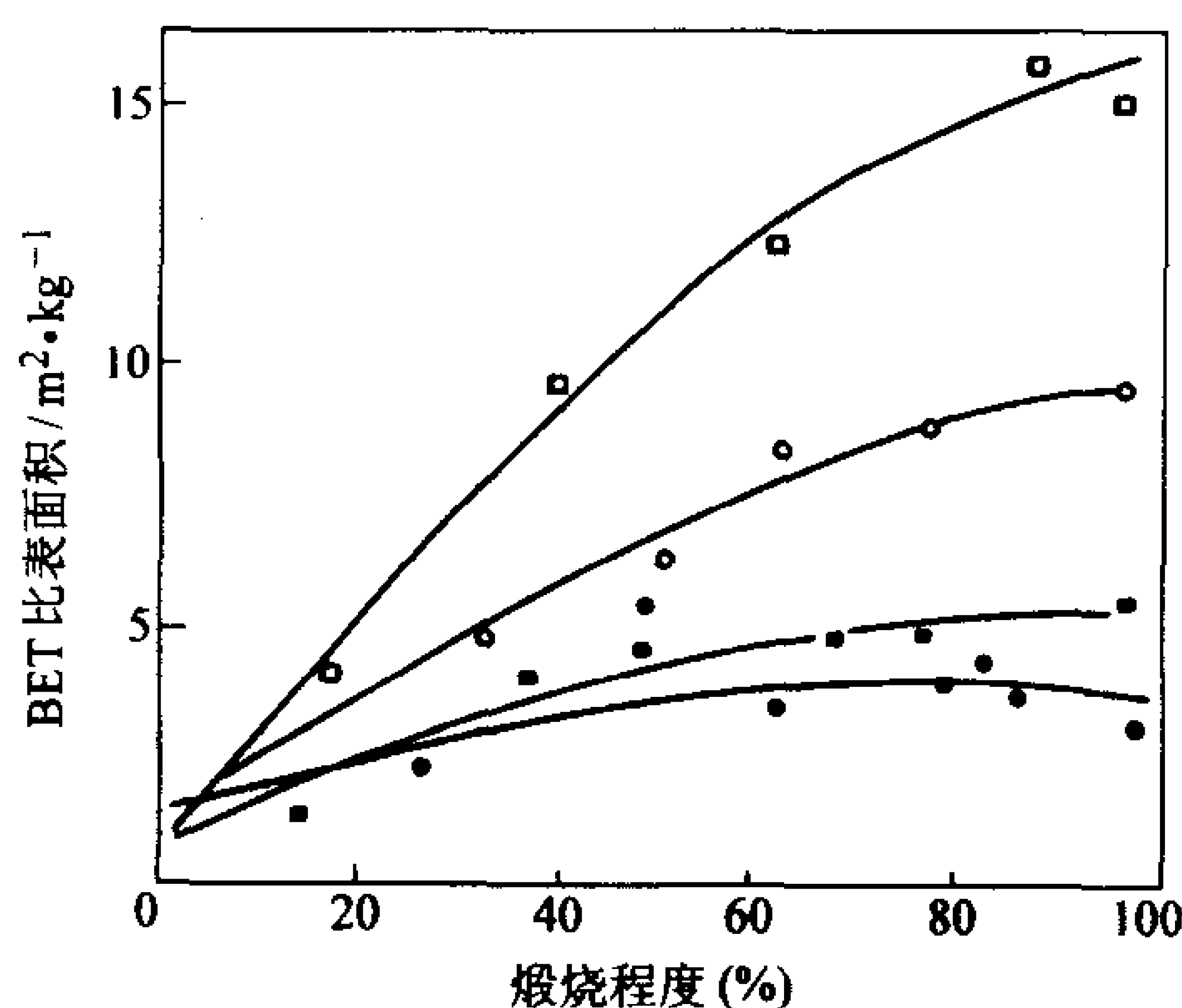


图 8-18 流化床煅烧过程中石灰石 BET 比表面积的变化过程

哈特曼（Hartman）给出了煅烧温度与体积平均孔径的关系

$$\ln r = -3304.15/T + 5.33812 \tag{8-70}$$

式中 r——体积平均孔径，单位为 nm；

T——热力学温度，单位为 K。

可以发现，在较低温度（750～800℃），可以获得很高的比表面积和反应活性，但由于平均孔很小，孔隙极易堵塞，限制了进一步反应。但在过高温度下（>1100℃），会使吸收剂烧结严重，CaO 再结晶，晶粒增大，平均孔径增大，但比表面积下降活性变差，同样限制了脱硫反应。研究表明，石灰石煅烧过程的孔隙结构还取决于 CO_2 的含量，CO_2 的含量提高时，孔隙中小孔的比例也相应提高；而且煅烧过程中，孔径分布持续变化，主要表现为大孔（>0.1μm）份额持续减少，而小孔（0.01～0.1μm）份额却持续增加。

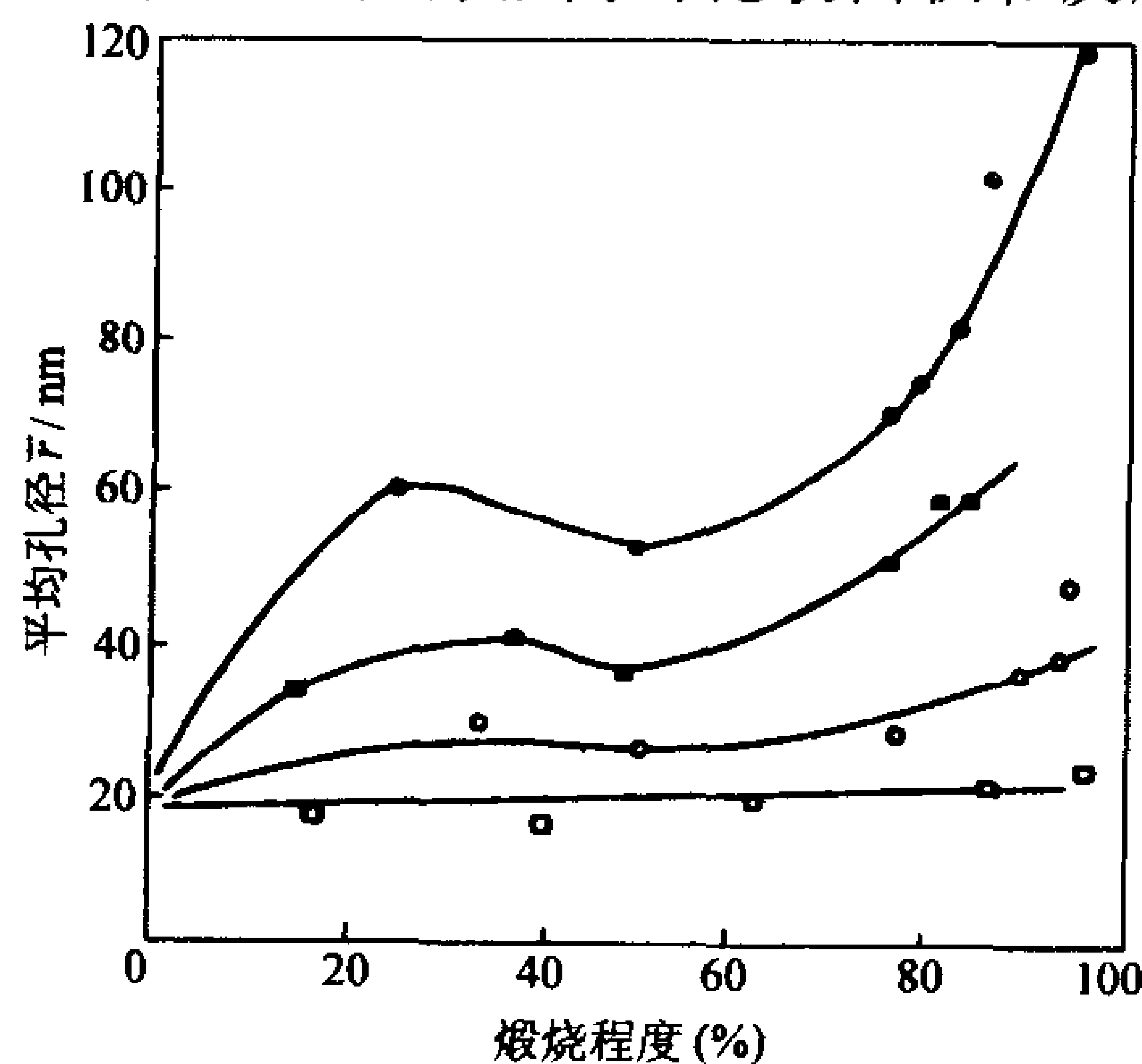


图 8-19 平均孔径随煅烧程度的变化

到完全煅烧时，大孔的份额已低至可以忽略的程度，根据实测结构，各种石灰石在 800～950℃ 温度内完全煅烧后的孔隙大都在 0.01～0.1μm 之间。

8.4.4.2　煅烧石灰石固硫过程的孔隙结构变化

煅烧石灰石固硫过程的孔隙结构变化主要是由于 CaO 和 SO_2 的硫盐化反应中反应产物 $CaSO_4$ 的摩尔体积过大造成的孔隙堵塞。孔隙堵塞的直接表现是可用孔隙率和比可用表面积下降。进一步说，可用孔隙率、比可用表面积和内孔扩散的有效扩散系数都下降。图 8-20 是界面后退和单孔堵塞的示意图。

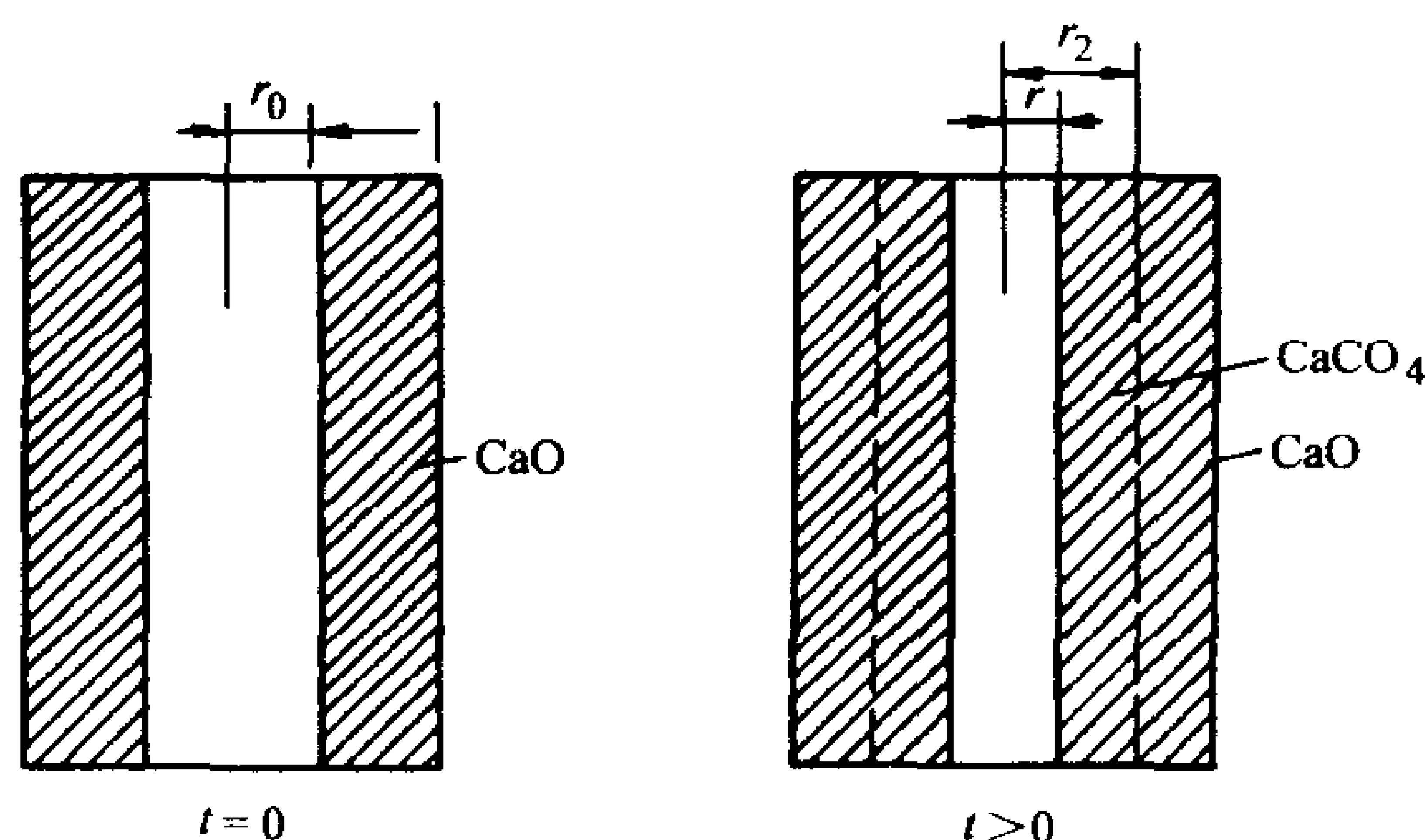


图 8-20　硫盐化时反应界面的后退和单孔的堵塞

令某一单孔的初始半径为 r_0，经过 t 时间的硫盐化后，孔隙内径缩至 r，而反应界面由 r_0 处退缩至 r_2 处，则根据固体体积平衡关系，对 d 维孔隙，其关系式为

$$r^d = \alpha r_0^d + (1-\alpha) r_2^d \tag{8-71}$$

式中　α——膨胀比，$\alpha = 2.722$。

这样，反应界面后退的位移 $\delta(t) = r_2 - r_0$。

各种初始直径的孔隙堵塞进程是不一样的。为简化问题，仍可采用孔径均匀漂移假定来处理，即孔径分布曲线向小孔方向平移，这样，在 t 时刻由于反应而堵塞的最大初始孔径为

$$r_{0,\mathrm{m}}(t) = \frac{\delta(t)}{[\alpha/(1-\alpha)^{1/d}] - 1} \tag{8-72}$$

表 8-12 给出在脱硫过程中 CaO 转化率对石灰石颗粒孔隙率和比表面积的影响。由表可见，随 CaO 转化率增加，颗粒孔隙率和比表面积降低，而且降低速度非常显著。

正是由于孔隙堵塞的影响，石灰石在实际使用时难以完全转化和利用。因此，控制和优化煅烧，实际上就是优化煅烧的孔径分布。从某种意义上说，最佳孔径分布是一个理想化概念，它要求石灰石具有最有利于脱硫的平均孔径和比孔隙表面积，以及颗粒内核及外围间孔径的匹配，从而做到最佳的反应速度、

最佳的脱硫产物分布，把孔隙堵塞的影响减少到最低程度，以获得高脱硫效率的脱硫剂的利用率。然而，实际过程中，只能从某种程度上接近这种理想的孔径分布，因为石灰石煅烧后的孔径分布与其地质构造有关，这种先天性的因素并不能通过优化煅烧来根本改变。

表 8-12 CaO 转化率对颗粒孔隙率和比表面积的影响

CaO 转化率（%）	孔隙率	比表面积/（m^2/kg）
0	0.46	52.48
1	0.44	33.20
2	0.43	30.80
4	0.38	27.50
8	0.29	21.20

8.5 石灰石燃烧固硫的数学模型

8.5.1 多孔介质内部的气体扩散

石灰石燃烧固硫反应属于非催化气固反应，不是单纯的表面化学反应，而是反应气体在石灰石内孔扩散、反应气体在产物层内的扩散和表面化学反应三个过程耦合中组成。在多孔介质内部的气体扩散是石灰石燃烧固硫模型建立的基础。

多孔介质内部的扩散特性通常以**有效扩散系数** *De* 来表征。有效扩散系数的测量非常困难，尤其对粒径小于 100μm 的细颗粒更加困难。如果有若干不同反应程度（转化率）时的有效扩散系数数据，则可利用含尘气体模型等与几何因素有关的模型，通过插值和外推法获得其他转化率时的有效扩散系数值。但是在没有实测数据的时候，则只能通过孔径分布等其他途径算出有效扩散系数。目前多孔介质内部气体扩散模型可分为连续介质模型和离散统计模型两类。连续介质模型是假定气体是通过颗粒内部煅烧孔隙处处相交联实现扩散。离散统计模型是以颗粒内部的孔隙率作为考虑对象，将孔隙率作为气体能否进入颗粒内部某一点的几率。

8.5.1.1 连续介质模型

毛细孔模型是常见的连续介质模型，在毛细孔模型中，孔隙空间被视为由一种或多种半径的无限长孔隙组成的相互交联孔隙网络。考虑气相组分 A 和 B 间的等摩尔逆向扩散，组分 A 在一个半径为 r 的毛细孔中的流率可以很好地用下式近似表达为

$$n_A = -D(r)\frac{dc_A}{dl} \tag{8-73}$$

式中　$D(r)$——组分 A 在半径为 r 的毛细孔中的扩散系数，单位为 m^2/s；

l——沿毛细孔轴向的位置，单位为 m。毛细孔的扩散系数可写为

$$D(r) = \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{Kn}}\right)^{-1} \tag{8-74}$$

式中　D_{AB}、D_{Kn}——分别代表二元分子扩散系数和努森（Knudsen）扩散系数（m^2/s）。

努森扩散是指当毛细管直径与气体分子平均自由程接近，并且气体分子通过毛细管时分子与管壁相碰撞时的扩散。

在连续介质模型中有效扩散系数的计算方法有两种，即光滑场渐近法（SFA）和有效介质渐近法（EMA）。

光滑场渐近法（SFA）假设宏观的浓度场在颗粒内部是空间位置的光滑函数，SFA 不考虑孔隙交联处扩散分子流之间的相互作用，这样，该交联处就有可能不满足质量平衡。这说明，SFA 理论上只在对无限长、无重叠的直毛细管才是严格适用的。当所考虑的多孔介质是各向同性的，对所有方向的毛细管进行积分，得

$$J_A = \left[\frac{1}{\xi}\int D(r)f(r)dr\right]\frac{dc_A}{dx} = D_e\frac{dc_A}{dx} \tag{8-75}$$

式中　ξ——弯曲因数，对于三维孔隙网络理论值是 3，对二维系统理论值是 2；

$f(r)$——孔径分布密度函数；

x——浓度梯度向上的位置。

SFA 法虽然对周期性孔隙网格是不精确的，但对常见多孔介质其误差一般不超过 20%。

有效介质渐近法（EMA）是用于非均质介质中随机交联的孔隙网络上的稳态和非稳态扩散过程扩散系数的计算，有效介质渐近法（EMA）是对光滑场渐近法（SFA）的进一步发展。科尔科帕特瑞科（Kirkpatrick）用 EMA 得出如下关系

$$\int h(g)\frac{g - \sigma_e}{g + A\sigma_e}dg = 0 \tag{8-76}$$

式中　$A = Z/2 - 1$；

g——孔隙的某种传递特性；

$h(g)$——孔隙传递特性分布函数。

对 d 维网格 $A = d - 1$ 的情况，可得出同样的结论。如果有孔径分布 $f(r)$ 数据，则可将其与 $h(g)$ 关联起来

$$g \propto r^r \tag{8-77}$$

$$h(g)\mathrm{d}g = f(r)\mathrm{d}r \tag{8-78}$$

表 8-13 给出了不同条件下的 r 值。

表 8-13 不同条件下的 r 值

孔隙维数	分子扩散	努森扩散	粘性层流
$d=1$（狭缝）	1	2	3
$d=2$（圆柱）	2	3	4

8.5.1.2 离散统计模型

逾渗模型是典型的离散统计模型。逾渗是指流体在多孔颗粒中从不能穿透整个颗粒到能穿透所完成的一次状态突变。逾渗模型认为如果一个孔隙不能与一个通向颗粒表面的孔隙集团连接的话，气体也无法进入这一点，因此，就整个颗粒而言，必存在这样一个参数 $p(\phi)$，表示有多大份额的孔隙属于这种跨越整个颗粒的孔隙集团，即

$$p(\phi) = \phi^{A}/\phi \propto (\phi - \phi_c)^{\beta} \tag{8-79}$$

式中 ϕ^{A}——可用孔隙率；

符号"∝"——表示"相当于"和"正比于"；

β——临界指数；

ϕ_c——逾渗阈值，它是由多孔介质的结构惟一决定的，对维诺（Voronoi）堆砌（见图 8-21），ϕ_c 为 0.145 左右。

逾渗理论还证明，这种跨越整个颗粒的孔隙集团只有一个。对前述的 Voronoi 堆砌颗粒结构模型，脱硫反应的内孔扩散可转化为一个逾渗问题（见图 8-22）。在图 8-22 中，假定黑点代表孔隙，其余表示 CaO 固体；图 8-22a 中孔隙率为 0.25，此时孔隙间连通性不强，彼此孤立，故只有气体只能进入位于边界上的孔隙；图 8-22b 中孔隙率为 0.6，此时出现孔隙跨越群，气体可进入几乎所有的孔隙；图 8-22c 中孔隙率为 0.75，孔隙率继续增大，气体进入所有孔隙的阻力更小。

所有可用孔隙都是化学反应的载体，但并非所有可用孔隙都对内孔扩散系数有贡献。只有跨越孔隙集团的主干部分才对扩散有贡献，它所占的份额为：

$$\phi^{\beta} \sim \phi(\phi - \phi_c)^{\beta_B} \tag{8-80}$$

对维诺堆砌，β 和 β_B 分别为 0.43 和 1.05。在逾渗阈值附近，即 $\phi \to \phi_c$

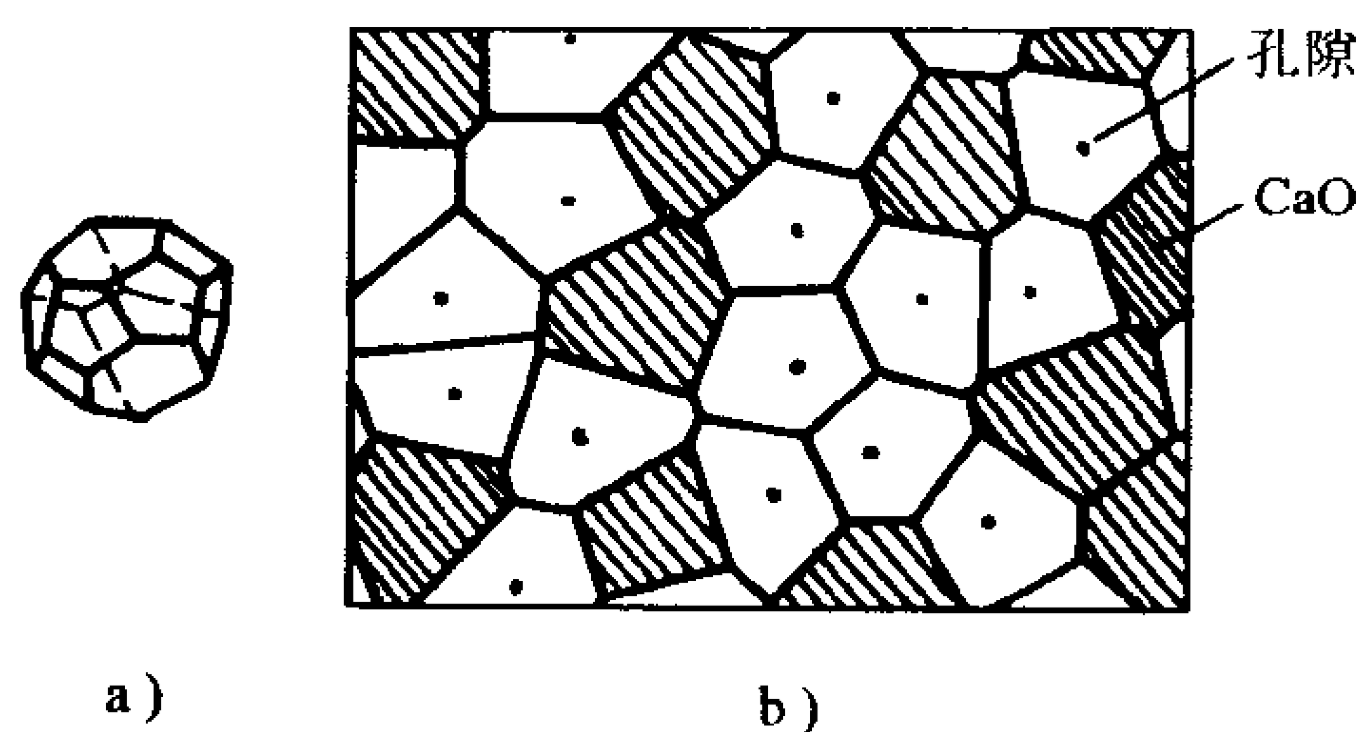


图 8-21 维诺堆砌示意图
a) 单位维诺多面体 b) 维诺多面体堆砌切面

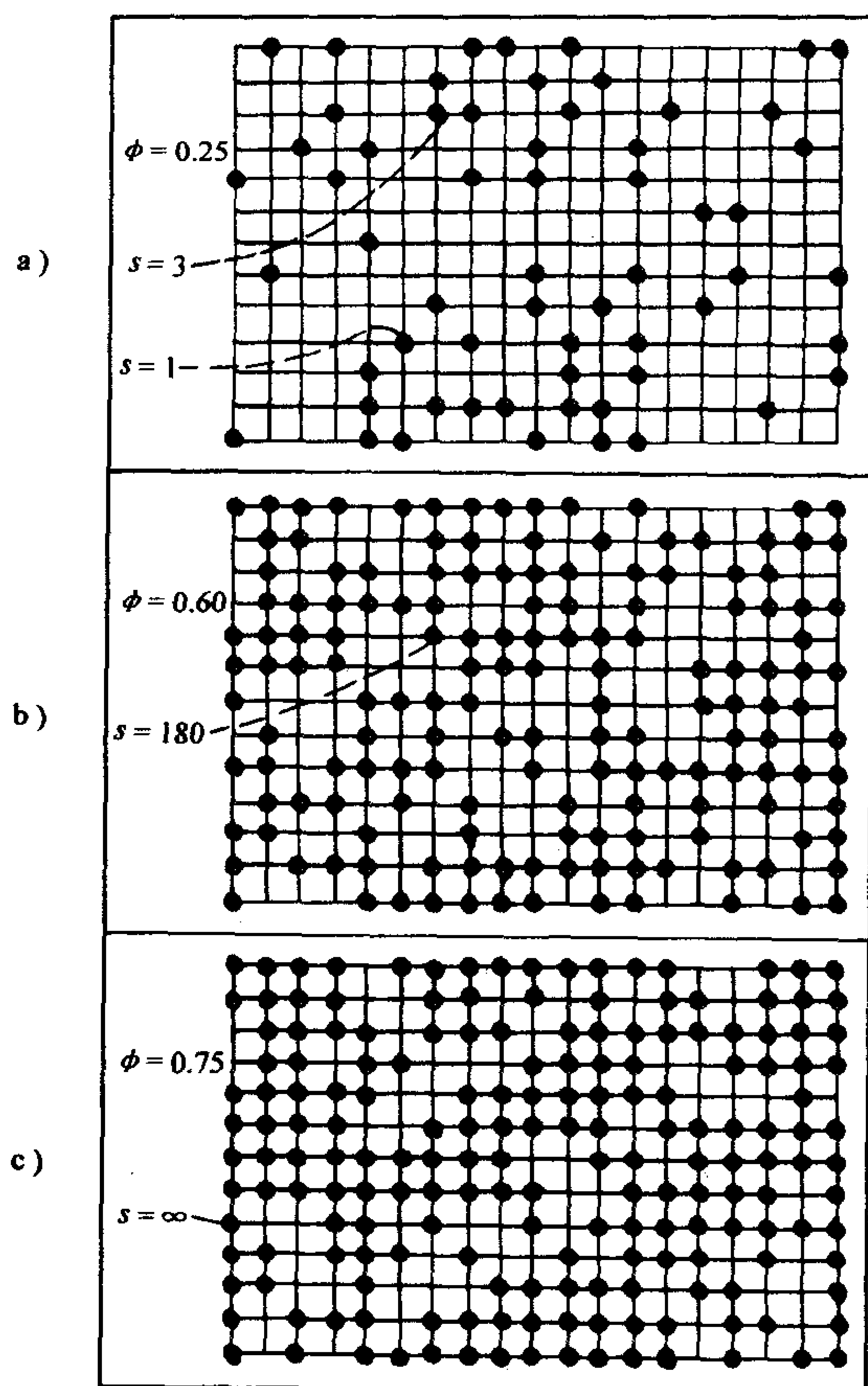


图 8-22　逾渗现象示意图

注：图中黑点代表孔隙，其余代表 CaO 固体。

时，ϕ_A 和 ϕ_B 的变化情况如图 8-23 所示，图中 ϕ_I 表示与外界隔绝的不参加化学反应和内孔扩散的有限孔团所占的份额。由图可见，随颗粒孔隙力增加，可用孔隙 ϕ_A 和对内孔扩散系数有贡献的孔隙率 ϕ_B 均增大，而与外界隔绝不参加化学反应和内孔扩散的孔隙所占份额 ϕ_I 降低。

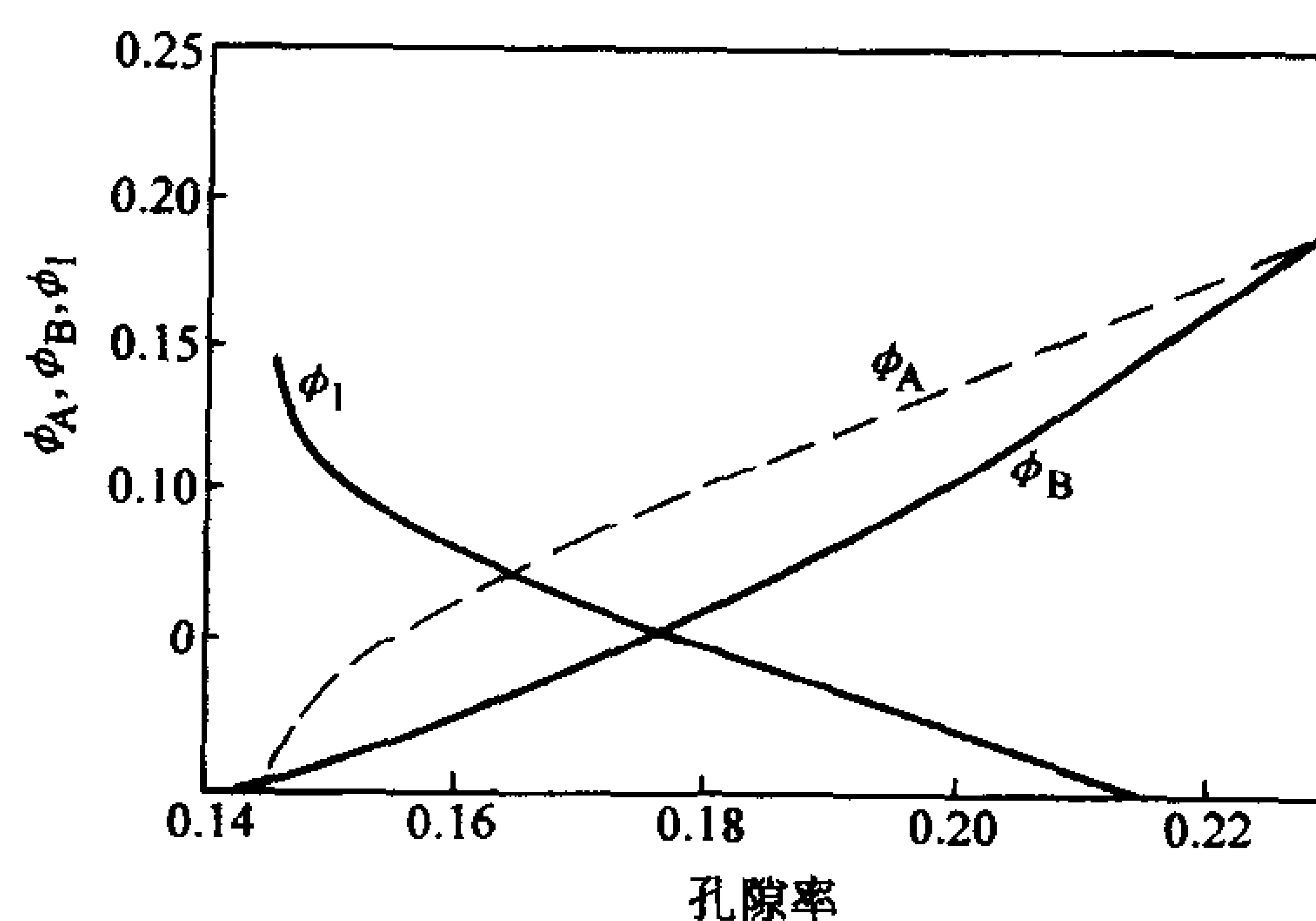


图 8-23　临界区域内各种逾渗参数的变化情况

这样，在整个反应和孔隙堵塞的过程中，随着孔隙率的变互换性，颗粒的有效扩散系数可用如下标度律表达，即

$$D_c = \begin{cases} 9.544D_0(\phi - \phi_c)^{2.02} & \phi_c < \phi < \phi_c + 0.1 \\ D_0(\phi - 0.167)/(1 - 0.167) & \phi \geqslant \phi_c + 0.1 \end{cases} \tag{8-81}$$

式中 D_0——常数；

0.167——由 EMA 法得出的临界孔隙率。

D_0 可写为阿累尼乌斯公式的形式

$$D_0 = B\exp[-E_{a1}/(RT)] \tag{8-82}$$

式中 $B = 0.468 \times 10^{-2} m^2/s$；

$E_{a1} = 35.8 \pm 4.0 kJ/mol$。

8.5.2 单颗粒石灰石脱硫模型

8.5.2.1 单颗粒石灰石脱硫模型的分类

石灰石是碳酸钙（活性组分）和其他成分（惰性物）组成。一般认为，在石灰石进入高温炉内，碳酸钙的煅烧速度极快，氧化钙与含硫气体的反应成为固硫过程的控制步骤。已煅烧石灰石颗粒是多孔固体，能正确反映孔隙结构及其在反应过程中的变化是建立石灰石固硫模型的关键。

一般石灰石硫盐化模型可分为晶粒模型和孔结构模型两类。晶粒模型是把多孔氧化钙颗粒抽象为无孔的氧化钙粒子和粒子间的孔隙所组成的颗粒。孔结构模型是把多孔氧化钙颗粒抽象为大小不规则的孔道穿过无孔氧化钙固体而形成的多孔介质。

1. 晶粒模型

最早提出的是非催化气-固反应模型，包括收缩核模型和体积反应模型。**收缩核模型**是建立在无孔固体颗粒与气体反应的基础上，认为气-固反应锋面（reaction front）无限薄；而**体积反应模型**则认为化学反应同时发生在整个颗粒中，扩散的影响很小。显然，这两种极限情况的反应模型不完全符合多孔固体的实际。

瑟科雷（Szekely）首先提出了晶粒模型，认为固体反应物由大小均匀的细小粒子组成，气体反应物必须通过粒子之间的孔道而到达粒子表面，每一个粒子则按照未收缩核模型变化，他的模型以及后来松恩（Sohn）的模型都没有考虑粒子在反应进程中膨胀与收缩的情况，当然也没有考虑气体在孔道内扩散随着反应的进行而发生的变化。哈特曼（Hartman）采用修正的晶粒模型研究了石灰石与二氧化硫之间的反应，认为有效扩散系数与孔隙率成正比，并证实存在孔堵塞现象，高温下孔扩散是固硫过程主要阻力。赖纳德（Ranade）提出了考虑晶粒膨胀的晶粒子模型，并认为有效扩散系数与孔隙的平方成正比。杰伽科斯（Gergakis）也采用变晶粒模型来预测氧化钙与二氧化硫之间的反应，但认为有效扩散系数与孔隙率的一次方成正比。

2. 孔结构模型

孔结构模型可分为平行孔模型、单孔模型、孔分布模型、随机孔模型和逾渗模型。

平行孔模型首次考虑了气-固反应中多孔反应物孔结构对化学反应的影响，假定固体中有均匀的柱状孔隙，具有不规则的网络结构，其等效为一组平行的孔隙，忽略了相邻孔隙的交叉。

单孔反应模型设想 SO_2 气体在一个颗粒中的反应过程可以折算为在一个具有确定半径的孔中的反应过程，孔呈规则的圆柱形，孔半径由实验测定，长度由颗粒的半径折算得到。其原则是两者具有相同的气体扩散特性，尽管单孔模型大大简化了数学计算，但实际的孔是由不同大小的孔所组成，具有完全不同的孔封闭时间，显然单孔不能代替多孔反应的过程。

孔分布模型包括用分布函数表示的孔分布模型和用树状结构表示的孔分布模型。前者由科雷斯曼（Christman）将单孔模型应用于颗粒中某一半径的孔，然后再对所有的孔进行积分，孔的分布由一分布函数表示。后者的孔分布模型为西蒙斯（Simons）的树模型，大孔为树主干，小孔为树枝，所有的孔都由树杆通向颗粒外表面，该模型没有考虑产物层的影响。

随机孔模型结构是一组取向、尺寸均任意，具有一个初始孔径分布的圆柱形孔网络，该模型考虑了反应表面的增大、孔隙空间的随机交联、孔径分布等，但缺点是含有较多功能可调参数，而且它们不能通过直接的孔隙测量而获得。

逾渗模型最早由雷厄斯（Reyes）和琼斯（Jensen）把渗逾理论用于硫盐化反应，Reyes 认为孔隙结构是 Bethe（贝兹）网络随机取走 $1-\phi$ 部分联线后的残余部分。Bethe 网络是一种规则的树状结构，代表了煅烧石灰石的结构特征。其中，ϕ 部分连线表示孔隙空间，另外 $1-\phi$ 部分表示固体 CaO。它考虑了孔的拓扑学性质，如曲折、死端和封闭孔的影响，对反应过程中孔隙的缩小、联结、堵塞采用了逾渗理论。然而，它未考虑孔隙的环路，认为两点之间至多有一条通道，这显然与实际不符。李绚天采用三维维诺多面体来逼近 CaO 颗粒孔结构，其各顶点的最近与次最近点间的联线任意取走 $1-\phi$ 部分后剩余的 ϕ 部分为孔隙，$1-\phi$ 部分为 CaO，考虑了孔隙环路的存在使模型更完善。

各种模型都根据颗粒内反应气体的扩散控制方程及模型特有假定所得到的计算公式，使方程组封闭，建立起相应的数值计算程序。通过计算可得到石灰石颗粒在固硫过程中颗粒内部的反应物浓度分布，石灰石的平均转化率以及相应的反应速率等重要结果。下面就将三种具有代表性的晶粒模型、随机孔模型和逾渗模型作一介绍。

8.5.2.2　晶粒模型机理

晶粒模型是考虑脱硫反应的较简便模型。

煅烧石灰石颗粒与 SO_2 的硫盐化反应（见图 8-24），并假设气膜扩散对反应速度无影响，颗粒反应由内孔扩散控制；整个颗粒内温度均匀，有效扩散系数 D_e 也均匀；每个晶粒都是够小，晶粒表面各处反应气体浓度相同；晶粒与 SO_2 的反应对 SO_2 浓度是一致的，并用缩核模型考虑；过程是准稳态的。多孔固体与气体进行反应时，反应速度由下列因素控制：

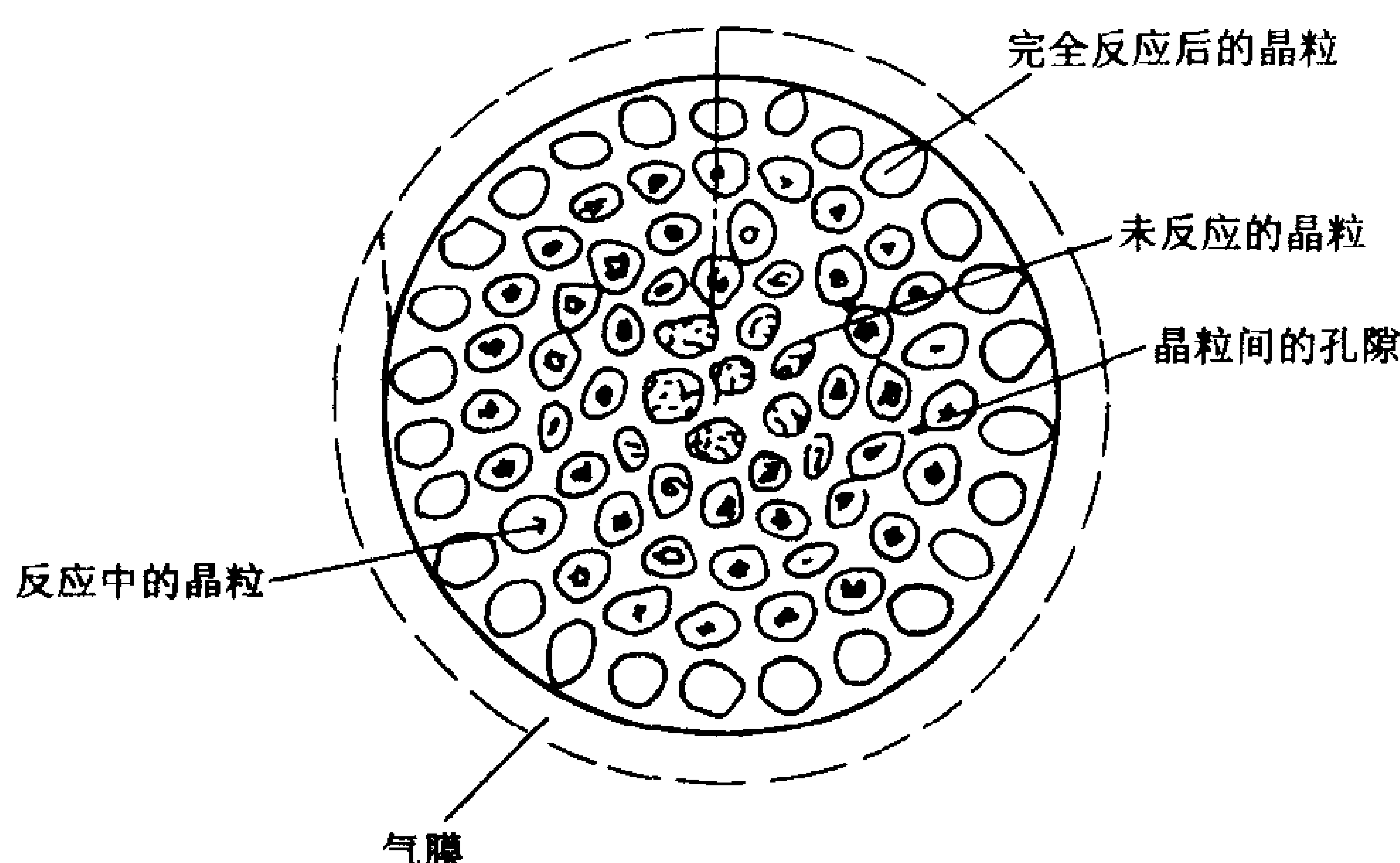


图 8-24 晶粒模型示意图

1）气体反应物 A 在孔内的扩散速度。

2）气体反应物 A 通过晶粒外层形成的生成物 P 固体层的扩散速度。

3）气固反应表面化学反应速度（非均相反应速度）。

颗粒内反应气体的扩散控制方程为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 D_e \frac{\partial c}{\partial r}\right)-\frac{(1-\phi_0)}{V_{CaO}}\frac{\partial X}{\partial \tau}=0 \qquad (8\text{-}83)$$

边界条件为

$$r=0,\frac{\partial c}{\partial r}=0$$

$$r=r_0, D_e\frac{\partial c}{\partial r}=k_m(c_\infty-c)$$

式中 c、c_∞——分别是颗粒内半径 r 处和主流中反应气体的浓度，单位为 mol/m^3；

V_{CaO}——CaO 的摩尔分子体积，单位为 m^3/mol；

ϕ_0——颗粒初始孔隙率；

k_m——传质系数，单位为 m/s。

对于一个晶粒，有守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p D_p \frac{\partial c_r}{\partial r_p}\right)=0 \qquad (8\text{-}84)$$

边界条件为

$$r_p=r_{p,1}, \qquad c_r=c$$

$$r_p=r_{p,2}, \qquad D_p\frac{\partial c_r}{\partial r_p}=k_S c_r$$

式中　r_p、$r_{p,1}$和 $r_{p,2}$——分别是晶粒内部半径、晶粒瞬时外半径和晶粒瞬时未反应核半径，单位为 m；

c_r——晶粒内反应气体浓度，单位为 mol/m³；

k_s——重钙反应速度常数，单位为 m/s。

产物层 $CaSO_4$ 内的离子扩散系数 D_p 可用式 $D_p = 0.646 \times 10^{-6} \exp(-139000/RT)$ 计算。

对于晶粒，其化学反应速度与晶粒未反应核（见图 8-25）变化速度（界面运行速度）有如下关系

$$\frac{\partial r_B}{\partial \tau} = -\frac{kD_p c_r}{\rho[D_p + kr_{p,2}(1 - r_{p,2}/r_{p,0})]} \qquad (8\text{-}85)$$

式中　$r_{p,0}$——晶粒初始直径，单位为 m。

则整个颗粒的平均反应转化率为

$$X = \frac{3}{r_0^3}\int_0^{r_0} rX_g \mathrm{d}r \qquad (8\text{-}86)$$

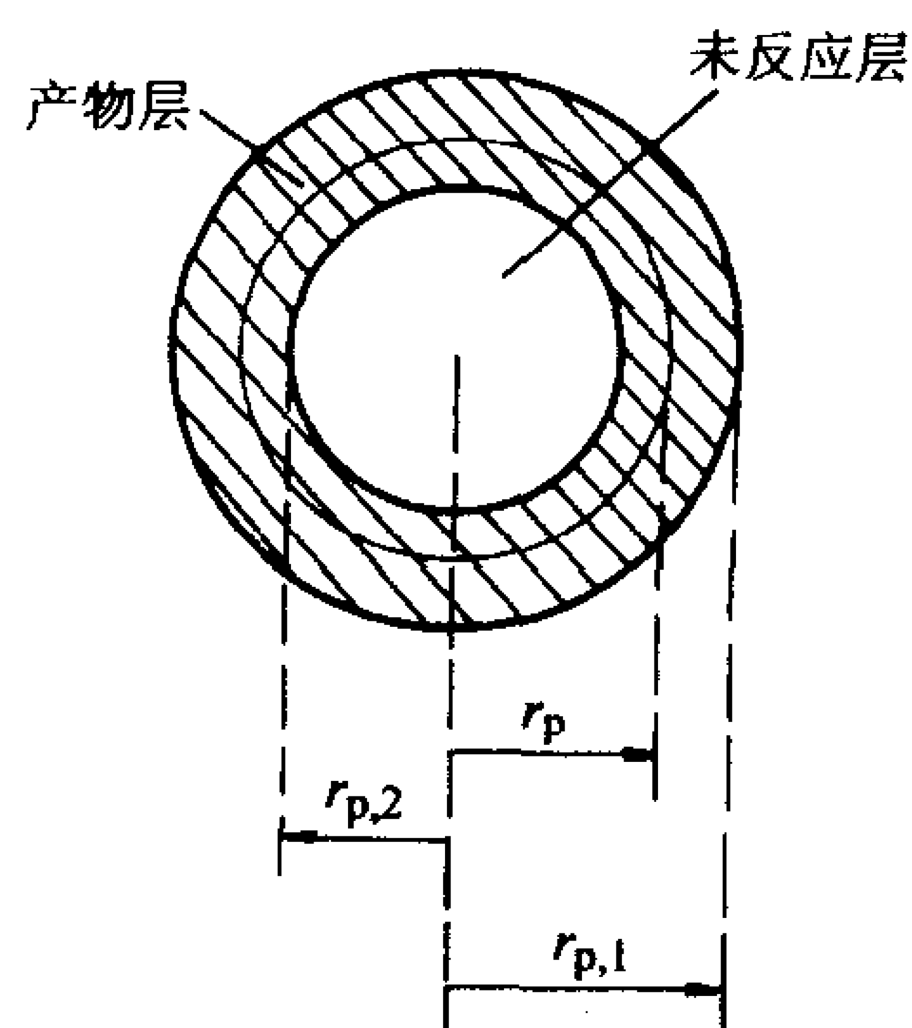


图 8-25　化学反应速度与晶粒未反核关系示意图

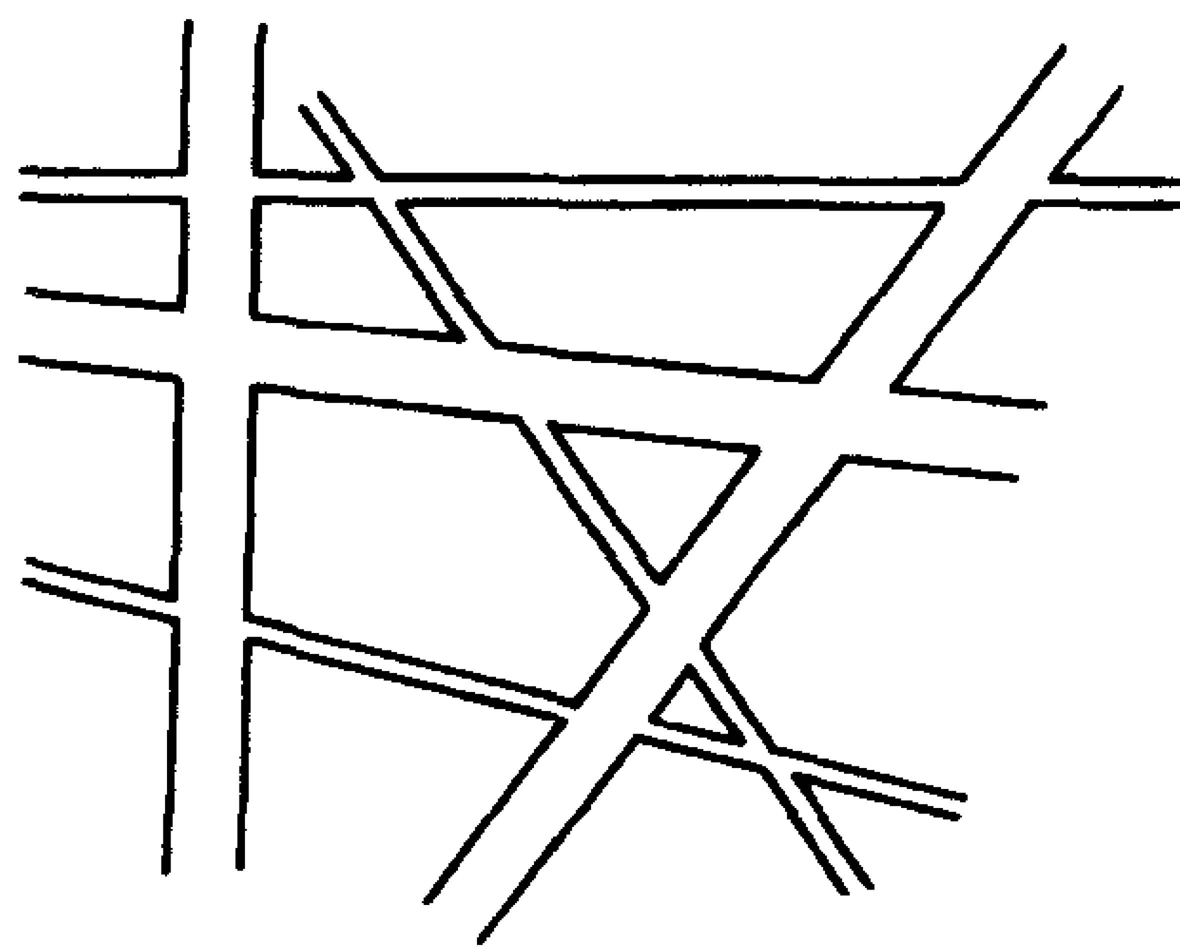
式中　X_g——颗粒中晶粒的转化率，$X_g = 1 - (r_{p,2}/r_{p,0})^3$。

8.5.2.3　随机孔模型机理

在随机孔模型中，孔隙结构被视为由一组大小方向不同，但具有一个孔径分布的圆柱孔网络。在扩散控制状态下，如图 8-26 所示的一颗脱硫剂颗粒，有效扩散系数 D_e 随孔隙的变化可用下式表达

$$D_e = D_0\phi/\tau(\phi) \qquad (8\text{-}87)$$

式中　$\tau(\varphi)$——多孔介质的弯曲因数，与煅烧石灰石颗粒结构有关，其值在 1.5～2.0 间。


图 8-26　脱硫剂颗粒随机孔模型的示意图

考虑反应速度结构变化，可以建立一个孔隙平衡方程

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r}\left(f(r_n)\frac{\mathrm{d}r_n}{\mathrm{d}\tau}\right) = 0 \qquad (8\text{-}88)$$

式中　r_n——孔隙直径，单位为 m；

$f(r_n)$——孔隙直径分布密度。

对 CaO 与 SO_2 之间的反应，$\mathrm{d}r_n/\mathrm{d}\tau = k_S/c$。

对扩散控制工况，反应速度的理论解为

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}=\frac{c^{*}(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)}}{1+\alpha\beta[\sqrt{1-\psi\ln(1-X)}-1]/\psi} \tag{8-89}$$

式中　$c^{*}=c/c_0$ 为无因次反应浓度；

$\beta=2k_S\alpha\rho(1-\phi)/(M_bD_pS_0)$；

α——膨胀比；

S_0——初始的比表面积，单位为 m^2/g；

结构参数 ψ 为

$$\psi=4\pi L_0(1-\phi_0)/S_0^2 \tag{8-90}$$

对反应动力学控制工况，理论解为

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}\tau}=\frac{k_SS_0c}{1-\phi_0}(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)} \tag{8-91}$$

8.5.2.4　逾渗模型机理

逾渗模型是以逾渗标度定律作为中止准则来考虑孔隙堵塞对反应进程的影响。应用准稳态假设，对一颗球形煅烧石灰石颗粒。环绕每一孔隙内部的致密的 $CaSO_4$ 反应产物层中主要进行离子的扩散。离子浓度分布服从如下方程

$$\frac{\partial}{\partial r_p}\left(r_p^2D_p\frac{\partial c_r}{\partial r_p}\right)=0 \tag{8-92}$$

式（8-92）的边界条件为

$$r=r_{p,1},\qquad c_r=c \tag{8-93}$$

$$r=r_{p,2},\qquad D_p\frac{\partial c_r}{\partial r}=kc_r \tag{8-94}$$

CaO 消耗速度可用如下方程描述：

$$\frac{\mathrm{d}\phi_r}{\mathrm{d}\tau}=-V_{CaO}kc_rS_A \tag{8-95}$$

其初始条件为 $\tau=0$ 时，$\phi_r=\phi_{r,0}$。其中，ϕ_r 被定义为颗粒中 CaO 所占的体积份额，而 $\phi'=1-\phi_r$ 则表示惰性成分（$CaSO_4$ 和孔隙）所占体积的总份额，又称拟孔隙率。

$$\frac{\partial\phi_r}{\partial\tau}f+\frac{\partial}{\partial r}\left[\phi_Af\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\tau}\right]=\frac{\mathrm{d}\phi_A}{\mathrm{d}\tau}f \tag{8-96}$$

式（8-96）的定解条件为

$$\begin{cases}f(r,0)=f_0(r), & \tau=0\\ f(\infty,\tau)=0, & \tau=\infty\end{cases} \tag{8-97}$$

在任一时刻，$f(r,\tau)$ 都满足归一化条件。堵塞的孔隙率是通过平移堵孔假设求出的。CaO 的局部转化率定义为

$$X(r,\tau)=(\phi_{r,0}-\phi_r)/\phi_{r,0} \tag{8-98}$$

而整个颗粒的转化率则为

$$X(\tau) = \frac{3}{X(r,\tau)^3}\int_0^{r_0} X(r,\tau) r^2 \mathrm{d}r \tag{8-99}$$

8.5.3　燃烧固硫总体模型

燃烧固硫总体模型一般将反应器分为若干小区。例如，图 8-27 给出了循环流化床锅炉区段划分示意图，对于各区段颗粒浓度可通过固体颗粒质量平衡方程求得。对于各小区 SO_2 质量平衡方程为

$$U_{g,i}\frac{\mathrm{d}c_{SO_2,i}}{\mathrm{d}Z} = G^1_{SO_2,i} - G^2_{SO_2,i} \tag{8-100}$$

式中　$U_{g,i}$——i 区域内的气体流速，单位为 m/s；

$c_{SO_2,i}$——i 区域内 SO_2 的浓度，单位为 mol/m^3；

$G^1_{SO_2,i}$、$G^2_{SO_2,i}$——分别是 i 区域内 SO_2 的析出率和被 $CaCO_3$ 的吸收率，单位为 $mol/m^3 \cdot s$；

i 区域内 SO_2 的析出率可根据在该区域煤的燃烧份额近似求得

$$G^1_{SO_2,i} = X_S(i) c_S \frac{\mathrm{d}c_c}{\mathrm{d}\tau} \tag{8-101}$$

式中　c_S——煤中硫含量；

$X_S(i)$——区域内硫的析出份额，$X_S(i) = kX_c(i)$；

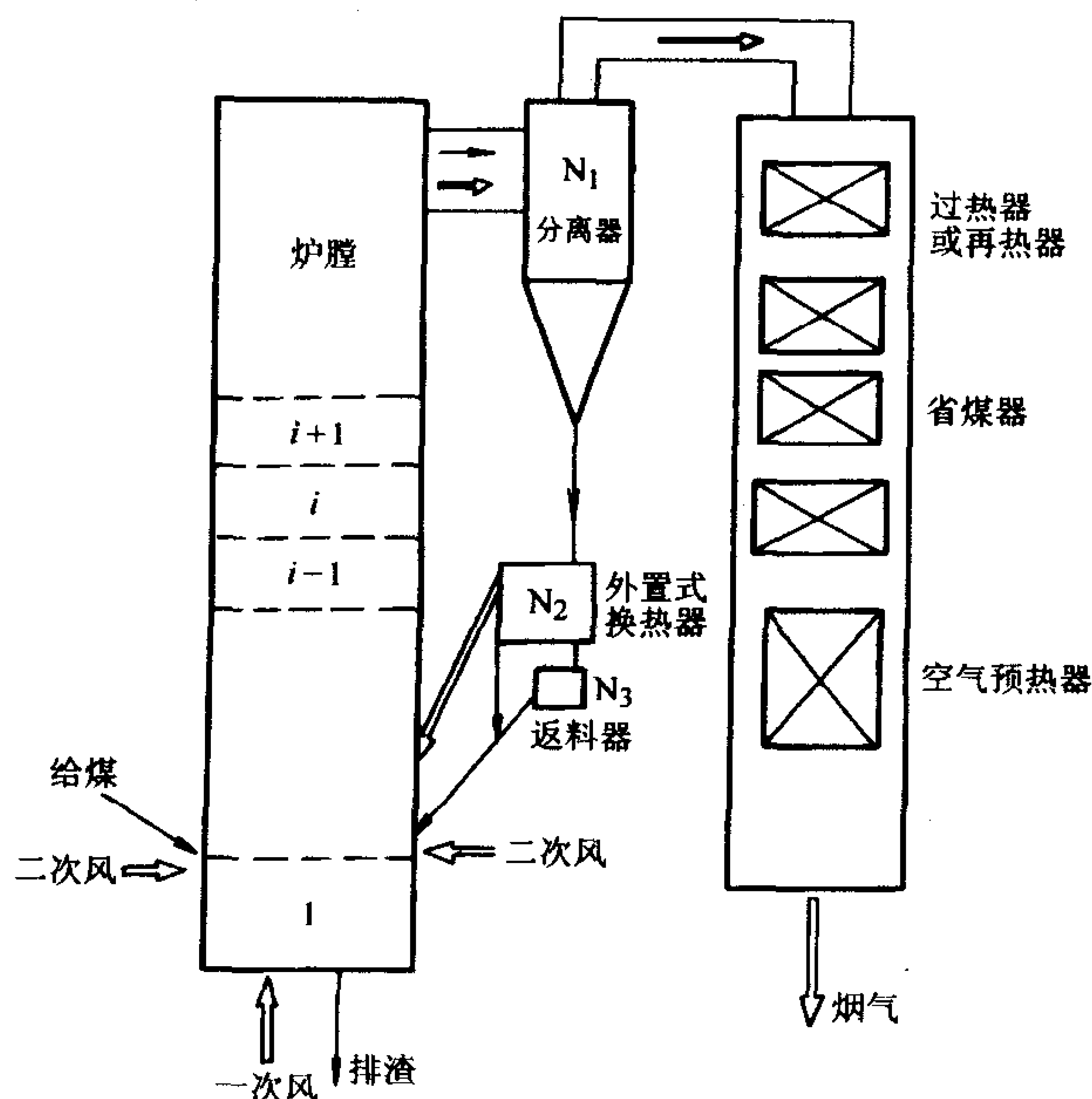


图 8-27　锅炉燃烧固硫模型

$X_c(i)$——i 区域内的燃烧份额；

k——排放系数，k 可取0.8～0.9；

c_c——i 区域内碳的浓度，单位为 mol/m^3。

i 区域 SO_2 的被吸收剂吸收率为

$$G^2_{SO_2,i} = k_g c_{SO_2,i} S'_{CaO} \tag{8-102}$$

式中 k_g——SO_2 向颗粒传质系数，单位为 m/s；

S'_{CaO}——单位体积 CaO 的表面积，单位为 m^2/m^3。

通过对式（8-100）的求解，可计算循环流化床锅炉出口的 SO_2 浓度 c_{out}，即可获得循环流化床的燃烧脱硫效率：

$$\eta_{SO_2} = (1 - c_p/c_{out}) \times 100\% \tag{8-103}$$

式中 c_p——根据燃料中含硫量计算而得 SO_2 的排放浓度，单位为 mol/m^3；

c_{out}——实际锅炉出口 SO_2 浓度，单位为 mol/m^3。

对于其他各种燃烧固硫反应器，均可通过以上类似的方法计算。

图 8-28 给出了对循环流化床锅炉的模型计算结果，计算结果与相应的试验结果符合的较好。在模型中，对单个吸收剂颗粒的固硫特性采用逾渗模型。由图可见，随着吸收剂投料量的增加，脱硫效率持续上升，但 Ca/S≥3.0 后，增长幅度很小。

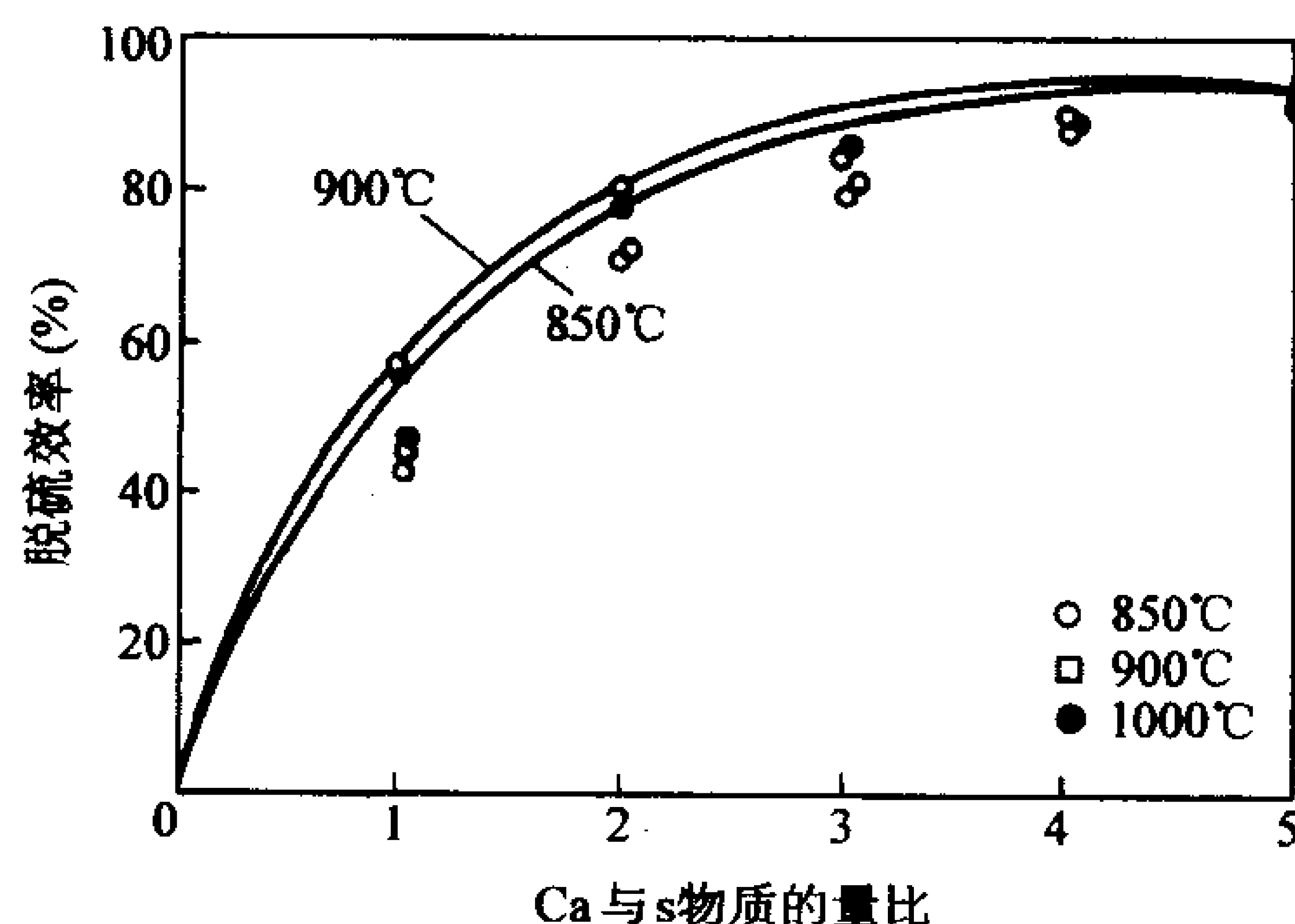


图 8-28 锅炉燃烧固硫模型计算结果

8.6 燃烧脱硫技术及工业应用

8.6.1 燃烧脱硫技术

燃烧脱硫技术是指在燃烧过程中利用碱性脱硫剂对煤中产生的 SO_2 进行脱硫反应。常用的脱硫剂主要有石灰石、白云石等钙基脱硫剂。脱硫剂一般利用

炉内较高温度进行自身煅烧，煅烧产物（主要有 CaO、MgO 等）与煤燃烧过程中产生的 SO_2、SO_3 发生反应，生成硫酸盐和亚硫酸盐，以灰渣的形式排出炉外，减少 SO_2、SO_3 向大气的排放，达到脱硫目的。燃烧过程中脱硫反应温度较高，一般在 800～1100℃ 的范围内，并且对不同脱硫剂及燃烧方式存在一个最优的燃烧脱硫温度范围。当温度过高时不但脱硫剂 CaO 中小孔被烧结而且固硫生成的 $CaSO_4$ 被分解成 SO_2。对于钙基脱硫剂的燃烧固硫，其反应历程可用以下两段化学反应式来表示：

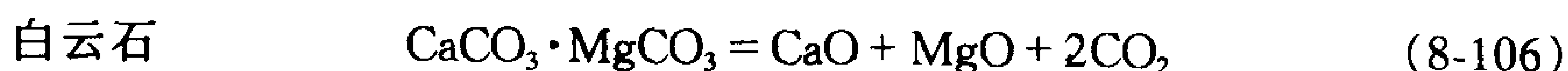
（1）脱硫剂的分解反应

石灰石

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \tag{8-104}$$

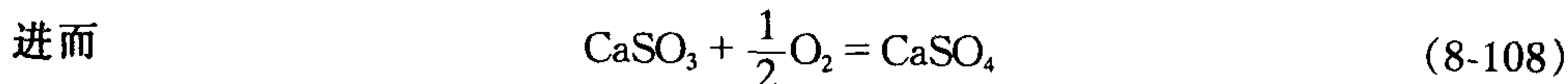
消石灰

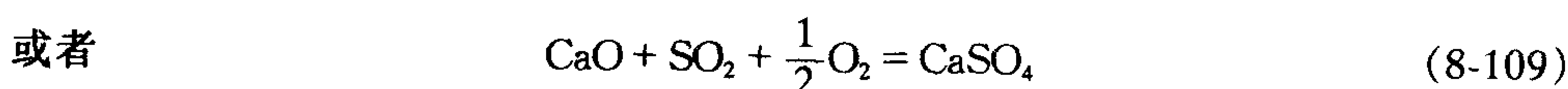
$$Ca(OH_2) = CaO + H_2O \tag{8-105}$$

白云石

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 = CaO + MgO + 2CO_2 \tag{8-106}$$

（2）硫化反应


$$CaO + SO_2 = CaSO_3 \tag{8-107}$$

进而

$$CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 = CaSO_4 \tag{8-108}$$

或者

$$CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = CaSO_4 \tag{8-109}$$

少量 SO_3 也会与 CaO 直接反应生成 $CaSO_4$。


$$CaO + SO_3 = CaSO_4 \tag{8-110}$$

目前常见的燃烧固硫技术主要有煤粉炉内直接喷钙脱硫技术，循环流化床燃烧脱硫技术，增压流化床燃烧脱硫技术和型煤/配煤燃烧固硫技术。

8.6.1.1　炉内直接喷钙脱硫技术

炉内直接喷钙脱硫技术是控制 SO_2 排放的有效手段之一。它将脱硫剂直接喷入炉内 1050～1150℃ 的区域，利用高温实现钙基吸收剂的煅烧和脱硫。

美国环保局最早在 20 世纪 60 年代开始炉内直接喷钙脱硫技术（Furnace Sorbent Injection 技术，简称 FSI 技术），但脱硫效率较低。到 20 世纪 80 年代对 FSI 技术进一步发展成炉膛喷钙分级燃烧脱硫技术（Limestone Injection with Multistage Burner，简称 LIMB 技术），主要用于小容量机组和低硫煤，贵州轮胎厂 20t/h 工业锅炉上也进行了 LIMB 技术的示范。但由于这种单纯在上炉膛喷钙脱硫技术的脱硫较低（20%～60%），目前已采用的较少，以芬兰 IVO 的增湿活化脱硫技术（Limestone Injection into the Furnace and Calcium Oxide Activation，简称 LIFAC 技术）是炉内直接喷钙技术发展过程中产生的一项成功的技术。我国南京下关电厂和浙江绍兴钱清电厂已引进 LIFAC 技术。

LIFAC 技术是一种改进的炉内喷钙脱硫工艺除保留通常的炉内喷射石灰石脱硫外，还在炉后烟道上增设了一个独立的活化反应器将炉内未反应完的 CaO

通过雾化水进行活化后再次脱除烟气中的 SO_2。图 8-29 给出了 LIFAC 工艺的示意图。LIFAC 工艺炉膛内喷入石灰石后的 SO_2 脱除率随煤种，石灰石粉特性，炉型及空气动力场和温度场特性等因素改变，一般在 20%～50%。活化器内的脱硫效率高低取决于雾化水量，液滴粒径、水雾分布和烟气流速，出口烟温等，通常在 40%～60%范围内。

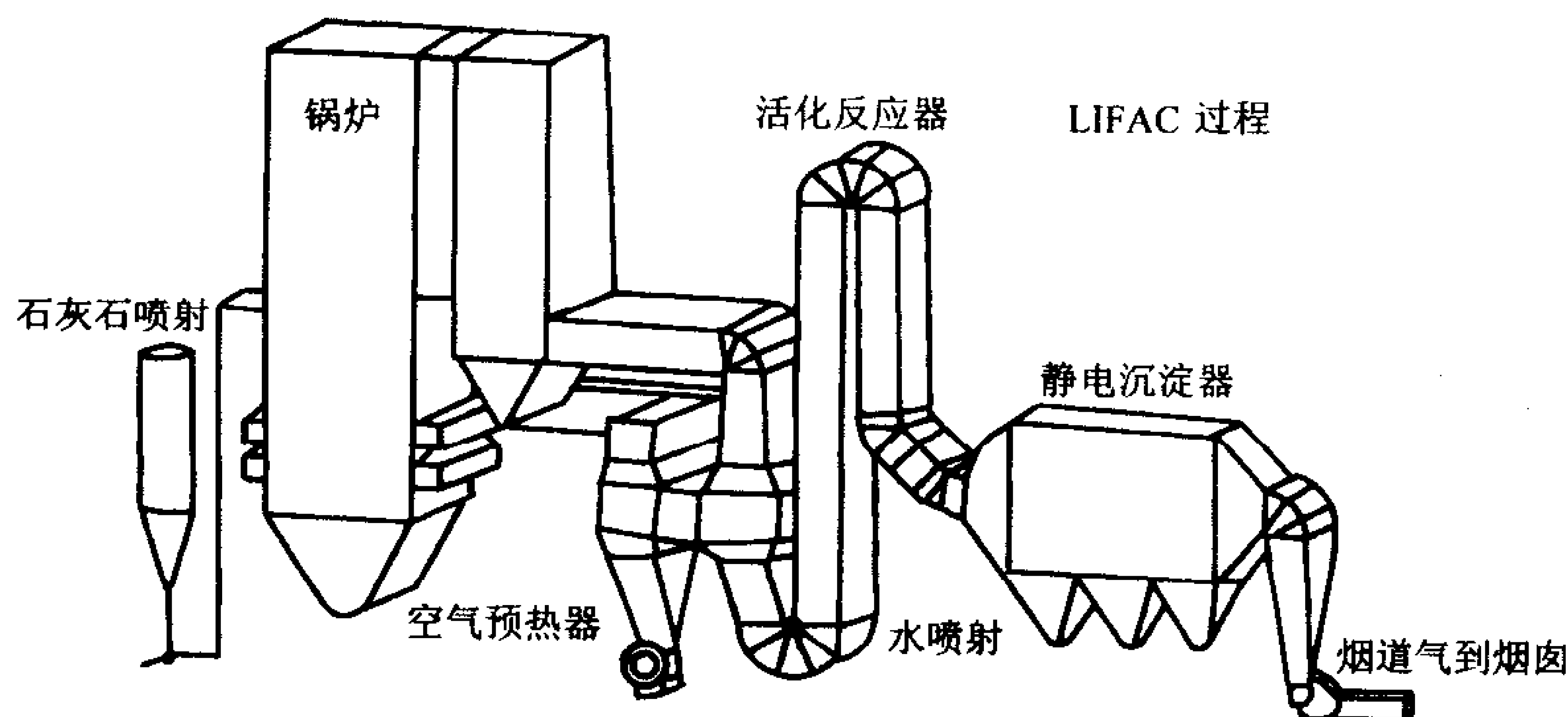


图 8-29 LIFAC 工艺流程

整个 LIFAC 工艺系统的脱硫率 η 为炉膛脱硫率 η_1 和活化器脱硫率 η_2 之和，即

$$\eta = \eta_1 + (1 - \eta_1)\eta_2 \tag{8-111}$$

一般 η 为 60%～85%。

由于活化器出口烟气中还含有一部分可利用的钙化物，为提高钙的利用率，可以将电除尘器收集下来的粉尘返回一部分到活化器中再利用，即脱硫灰再循环。

活化器出口烟温因雾化水的蒸发而降低，为避免出现烟温低于露点温度的情况发生，可采用烟气再加热的方法将烟气温度提高到露点以上 10～15℃，加热工质可用蒸汽或热空气，也可用未经活化器的烟气。

8.6.1.2 循环流化床燃烧脱硫技术

循环流化床燃烧脱硫技术是 20 世纪 80 年代发展起来的低污染燃烧技术。它具有和煤粉炉相当的燃烧效率，并且由于其燃烧温度较低（850～950℃），正处于炉内脱硫的最佳温度段，因而在不需增加设备和较低的运行费用下就能清洁地利用高硫煤。特别是飞灰分离再循环技术的应用，相当于提高了脱硫剂在床内的停留时间，也提高了床内脱硫剂浓度，同时床料间床料与床壁间的磨损、撞击使脱硫剂表面产物层变薄或使脱硫剂分裂，有效地增加了脱硫剂的反应比表面积。使脱硫剂的利用率得到相应地提高。稳定运行时的循环流化床的燃烧脱硫技术脱硫效率可达 90%以上。德国鲁奇（Lurgi）公司首先推出循环流化床

燃烧技术，它采用高操作气速（8～10m/s）和高携带率（8～12kg 颗粒/kg 烟气），同时设置炉外换热床，1987 年首台 270t/h 炉投产。奥斯龙（Ahlstrom）公司舍去炉外换热床，依靠炉内水冷壁换热，最初的锅炉出现水冷壁因高速高浓度而严重磨损，此后普遍采用中等气速（5～6m/s）和中等携带率（3～5kg/kg）。目前 Ahlstrom 技术主要用于 130～410t/h 容量，再增大容量遇到炉内受热面不足的困扰，拟用鳍式水冷壁解决，结构过于复杂；而 Lurgi 型技术更适于≥410t/h 容量，特别是带再过热的锅炉。国内中科院工程热物理所、清华大学和浙江大学等单位与制造厂家合作也成功地开发多种形式循环流化床。目前国内制造的最大容量循环流化床锅炉是 670t/h，而引进的最大容量的循环床锅炉是 1000t/h。图 8-30 是浙江大学设计在江苏省杨中长旺热电厂运行的 75t/h 循环流化床锅炉结构示意图。由图 8-31 可见，循环流化床锅炉的脱硫效率可达 90%以上。

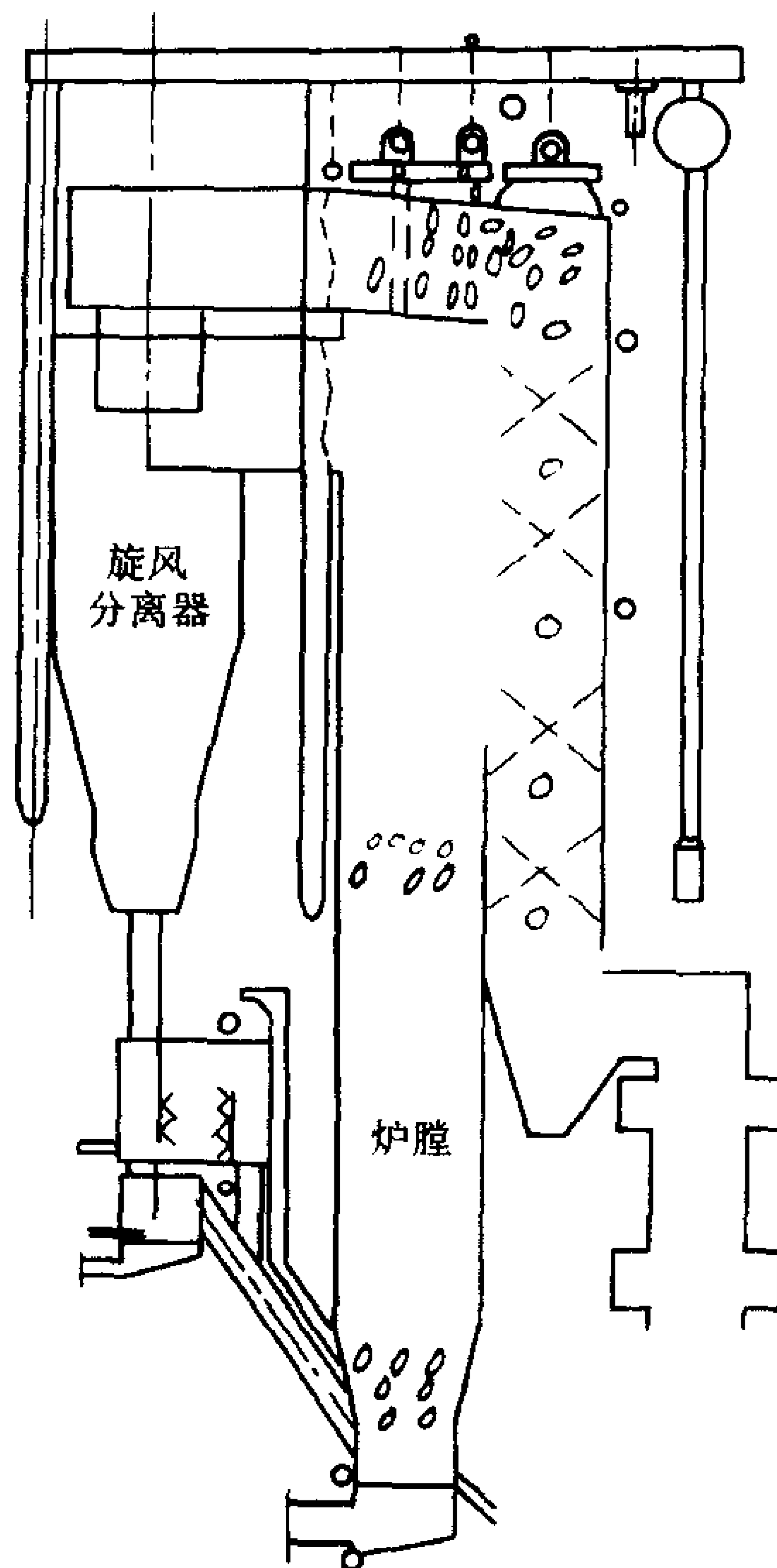


图 8-30　循环流化床锅炉结构示意图

8.6.1.3　增压流化床燃烧技术

增压流化床（PFBC）燃烧技术，它的出现主要是为了提高流化床的压力（约 10×10^5Pa），使其能与燃气轮机配套组成联合循环机组，以提高整个热力循环的效率。1968 年当时英国煤炭利用研究协会（BCURA）在试验设施上第一次把流化床放在一个现成的压力容器内，直到 1984 年，英国还一直保持着增压流化床技术研究中心的地位，迄今为止，世界上已建成或正投运的各类 PFB 装置共有 12 台，其总输入功率达 150MW。一般而言，PFBC 机组效率在 38%～42%左右，脱硫效率在 90%以上，同时还具有较强的脱硝能力。由于它还要利用燃气带动燃气轮机发电，因而要求脱除烟尘粒子量高。

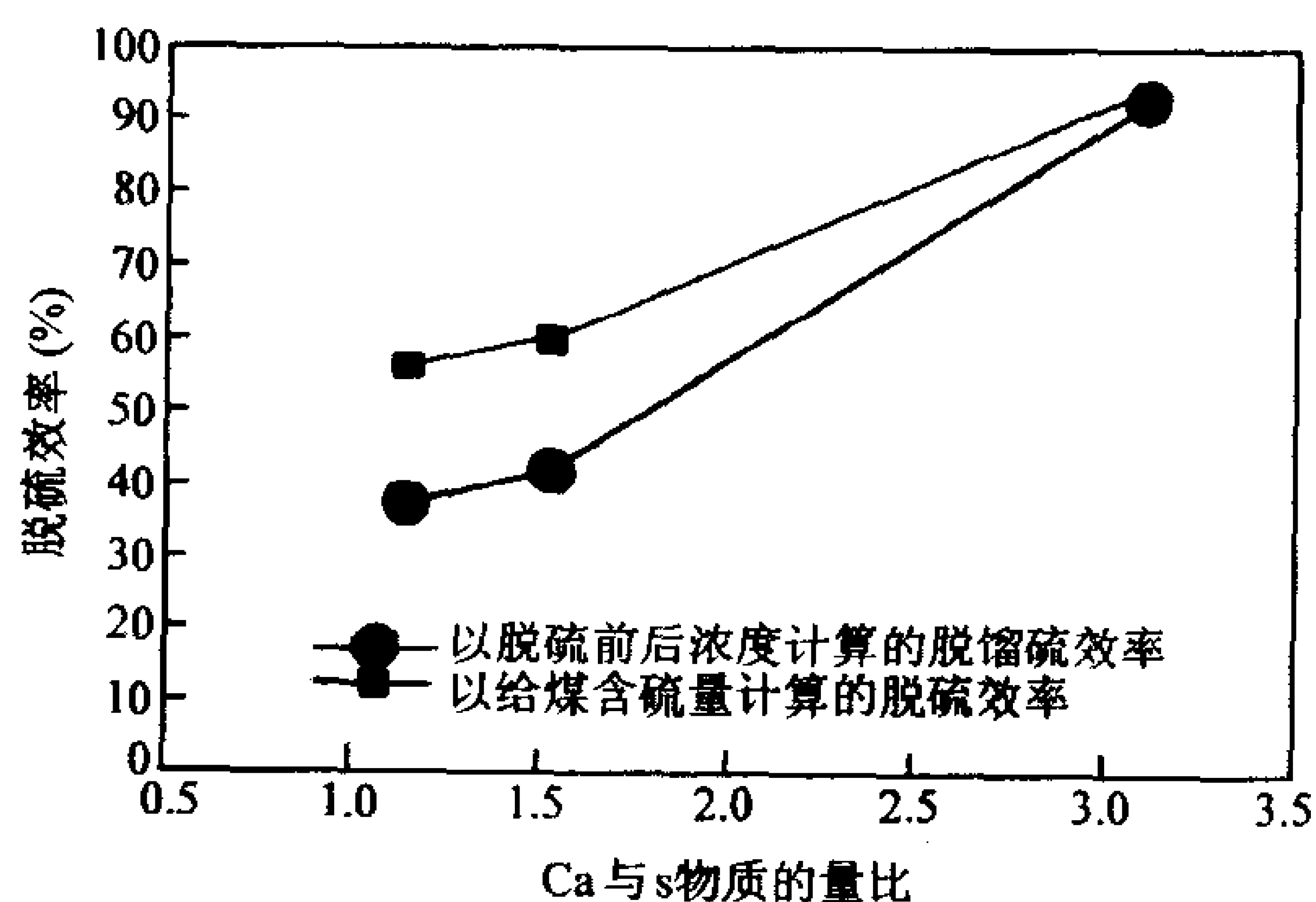


图 8-31　扬中长旺热电厂 75t/h 循环流化床锅炉的脱硫结果

在增压流化床中，燃烧产生烟气中的 SO_2 和加入流化床的石灰石反应生成 $CaSO_4$，该反应过程能除去烟气中 90%～95% 的 SO_2。图 8-32 是 ABB 公司开发的 ABB P200 型 PFBC－CC 电站系统。国内以东南大学为主在江苏省贾汪电厂开展了 15MW PFBC-CC 电厂的示范研究。

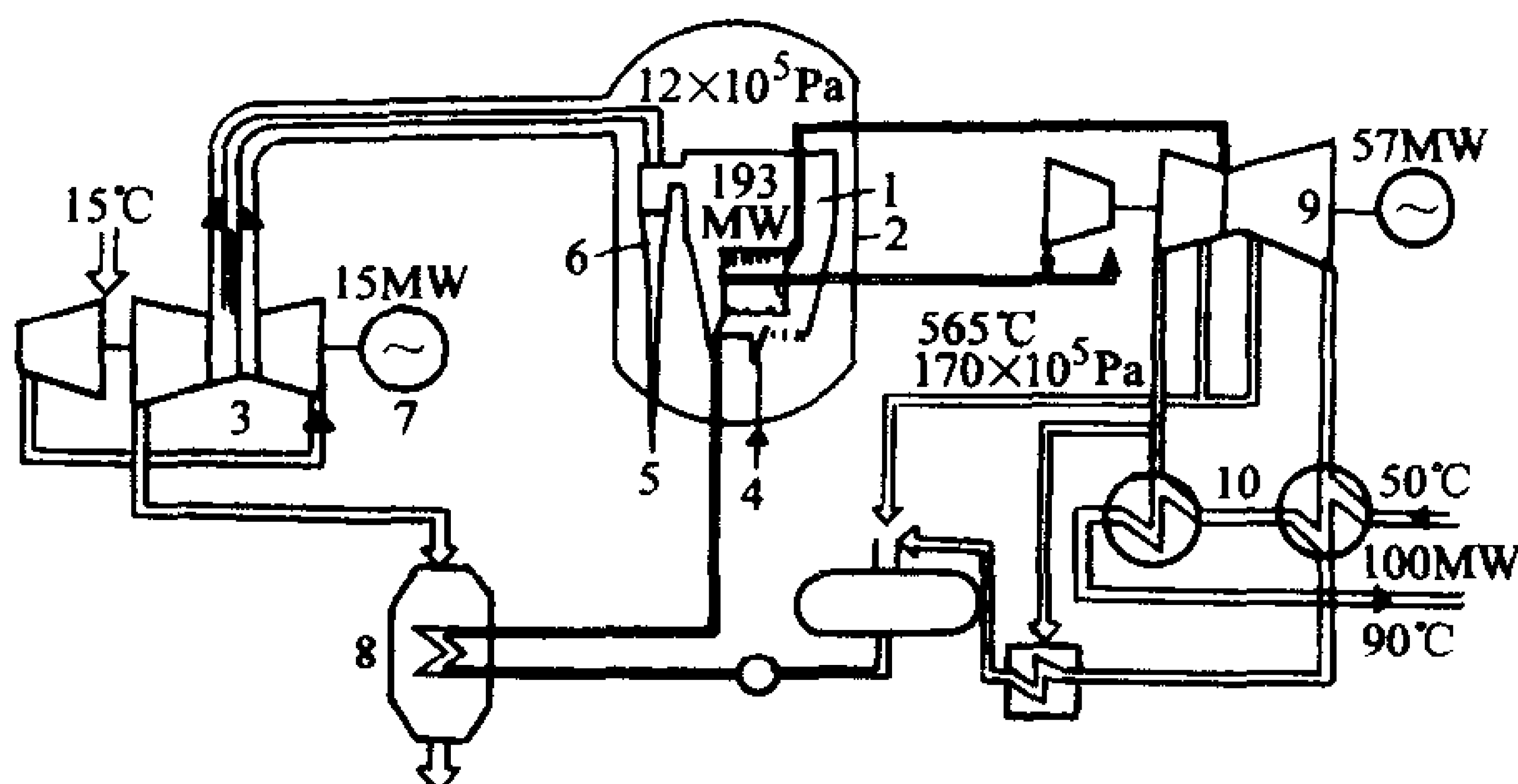


图 8-32 ABB P200 型 PFBC-CC 电站系统

1—燃烧室 2—压力壳体 3—燃气轮机 4—给煤

5—灰排放 6—旋风分离器 7—发电机

8—省煤器 9—蒸汽轮机 10—冷凝器

8.6.1.4 型煤/配煤燃烧固硫技术

型煤是用一种或数种煤与一定比例的粘结剂、固硫剂等经加工成一定形状和有一定物理性能的块状燃料。型煤在炉内燃烧过程中，固硫剂与煤燃烧生成的 SO_2 进行反应，达到控制 SO_2 排放的目的。型煤燃烧技术对于我国工业锅炉中 70% 以上的层燃炉及工业窑炉的有害物质排放起到治理作用。发展型煤燃烧技术是一种适合中国国情、经济实用且能提高锅炉效率的洁净煤技术。图 8-33 给出了烟煤型煤的自动生产线工艺流程图。烟煤型煤计算机控制自动生产线工序

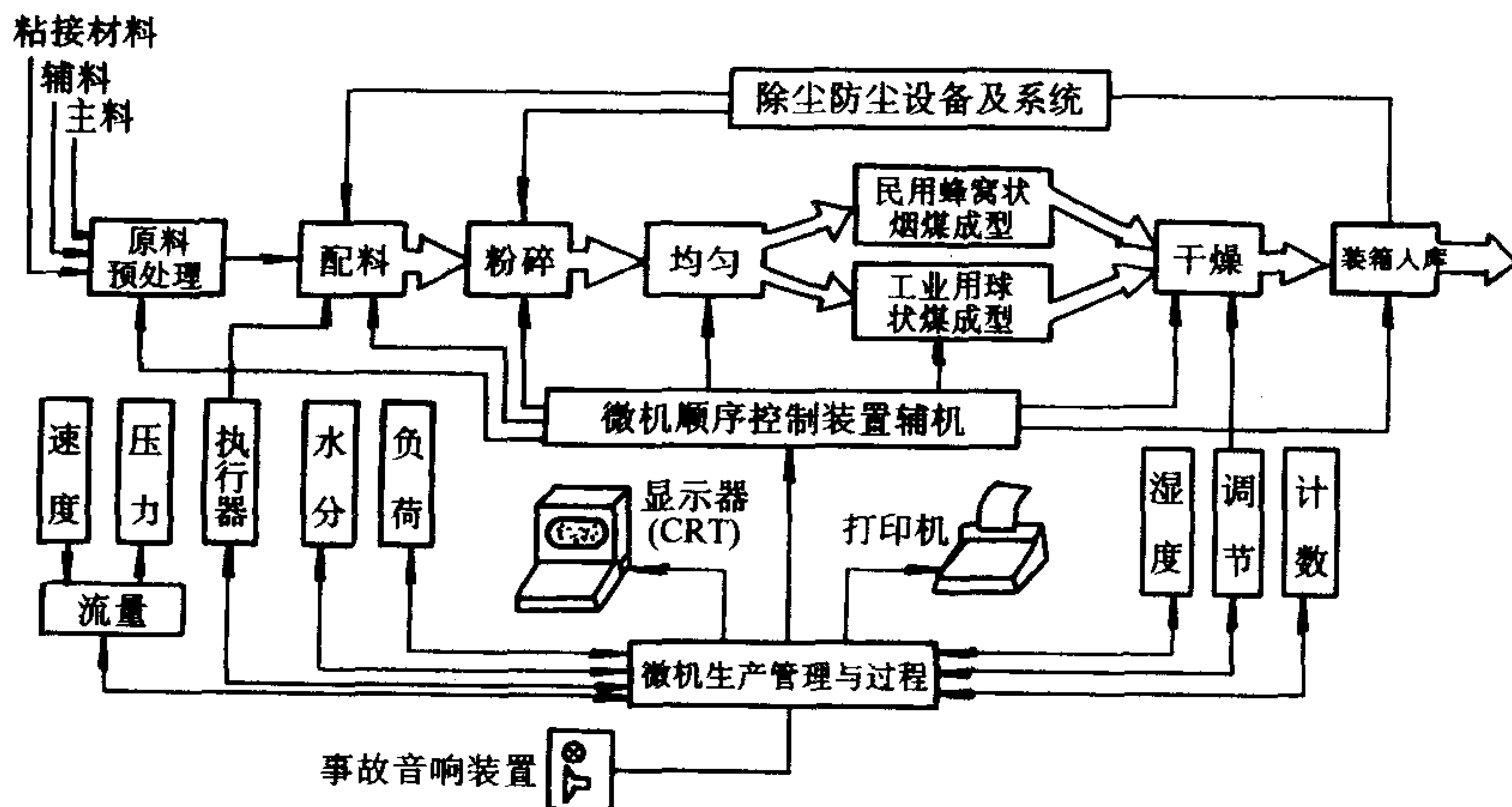


图 8-33 烟煤型煤自动生产线工艺流程图

有 7 个：原料预处理—配料—粉碎—匀和—成型—烘干—装箱。表 8-14 是用于工业生产的型煤（按用途分类）。

表 8-14 型煤按用途分

常见工业型煤种类	用 途
蒸汽发动机用	铁路蒸汽机车
	船用蒸汽发动机
煤气发生炉用	工业燃气用造气
	合成氨造气
工业锅炉用	工业锅炉
工业窑炉用	铸造炉
	锻造炉
	轧钢加热炉
	倒烟窑

优化配煤技术也是一种投资省效率高的洁净煤利用技术。优化配煤的基本原理是利用各种单煤在性质上的差异，互相取长补短发挥各参配单煤的优点，并通过掺混高温固硫剂，最终使配出的混合煤种在综合性能和控制污染物排放上达到优化。

8.6.2 运行参数对燃烧脱硫的影响

8.6.2.1 温度的影响

如图 8-34 所示，燃烧脱硫反应受温度的影响较明显。一般认为，反应温度较低（<800℃）时硫盐化反应速率较低，则在炉内有限停留时间内脱硫效率也较低；反之，若反应温度过高，即使初始速度很大，过高的脱硫反应温度仍会产生脱硫剂烧结和脱硫产物分解等问题，从而使脱硫效率降低。图 8-35 给出了

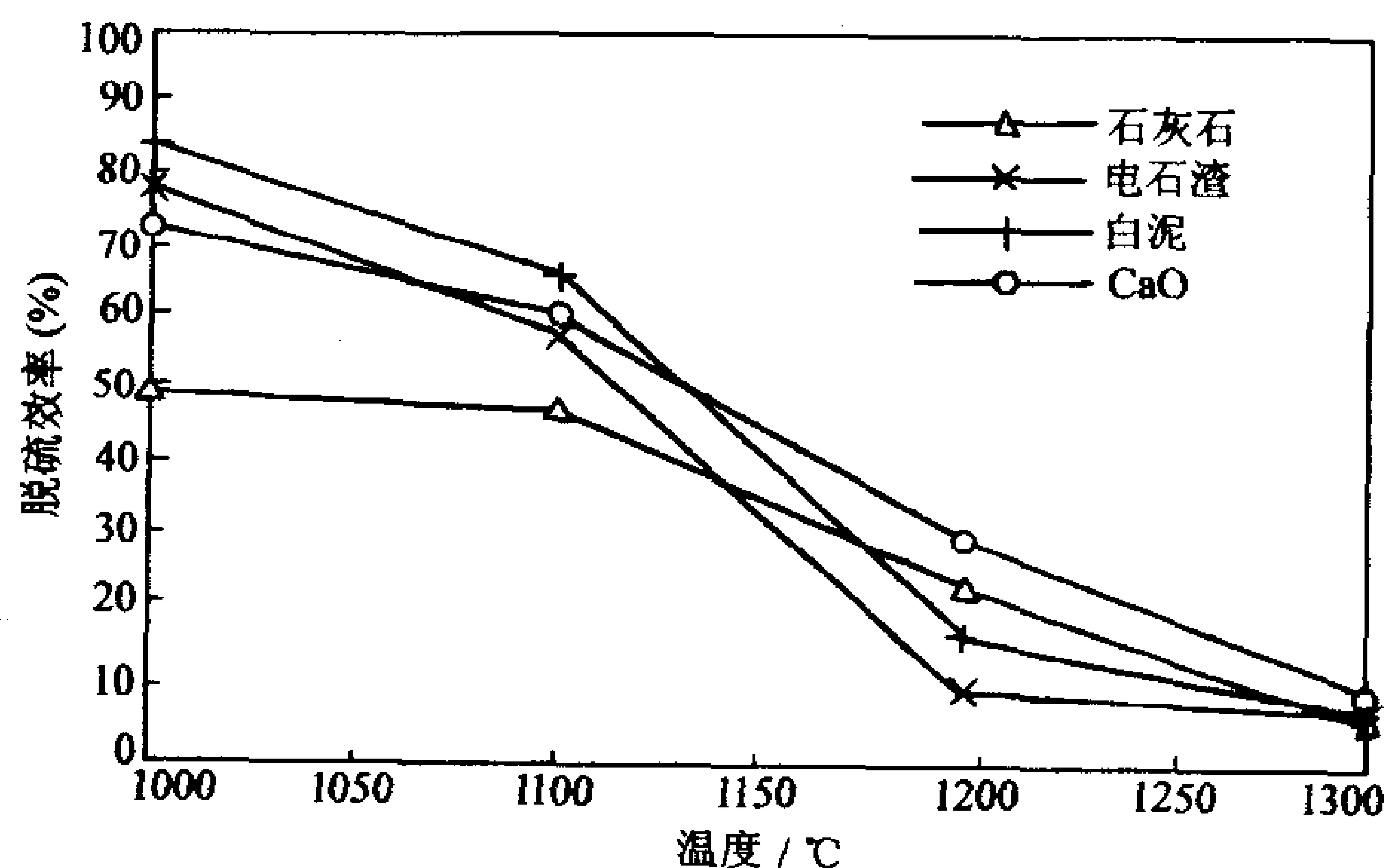


图 8-34 温度对脱硫效率的影响

脱硫反应温度对石灰石煅烧后 CaO 的比生成表面积的影响，当脱硫温度由 850℃ 升至 1250℃ 时，CaO 的比表面积降低了 70%～80%。由图 8-36 可见，当温度达到 1200℃ 时，$CaSO_4$ 分解很明显；而且随温度提高，$CaSO_4$ 分解速度加快，在 1330℃ 以上温度区域 $CaSO_4$ 大量分解。因此，对于燃烧脱硫必然存在一个最佳的脱硫温度区。单就脱硫效果而言，最佳脱硫温度不难确定。人们公认的最佳脱硫温度在 850～900℃ 之间，然而最佳脱硫温度并不是一个常数，它与脱硫剂的品种、粒径、煅烧条件和炉内压力水平有关。由于颗粒越小，受扩散控制的程度也越小，故可推断脱硫剂粒径越小，其最佳脱硫温度也越高。但不同的燃烧方式也存在相应的最佳脱硫温度范围。表 8-15 分别给出了炉内喷钙脱硫、循环流化床脱硫和型煤固硫的相应脱硫温度区及脱硫效率。

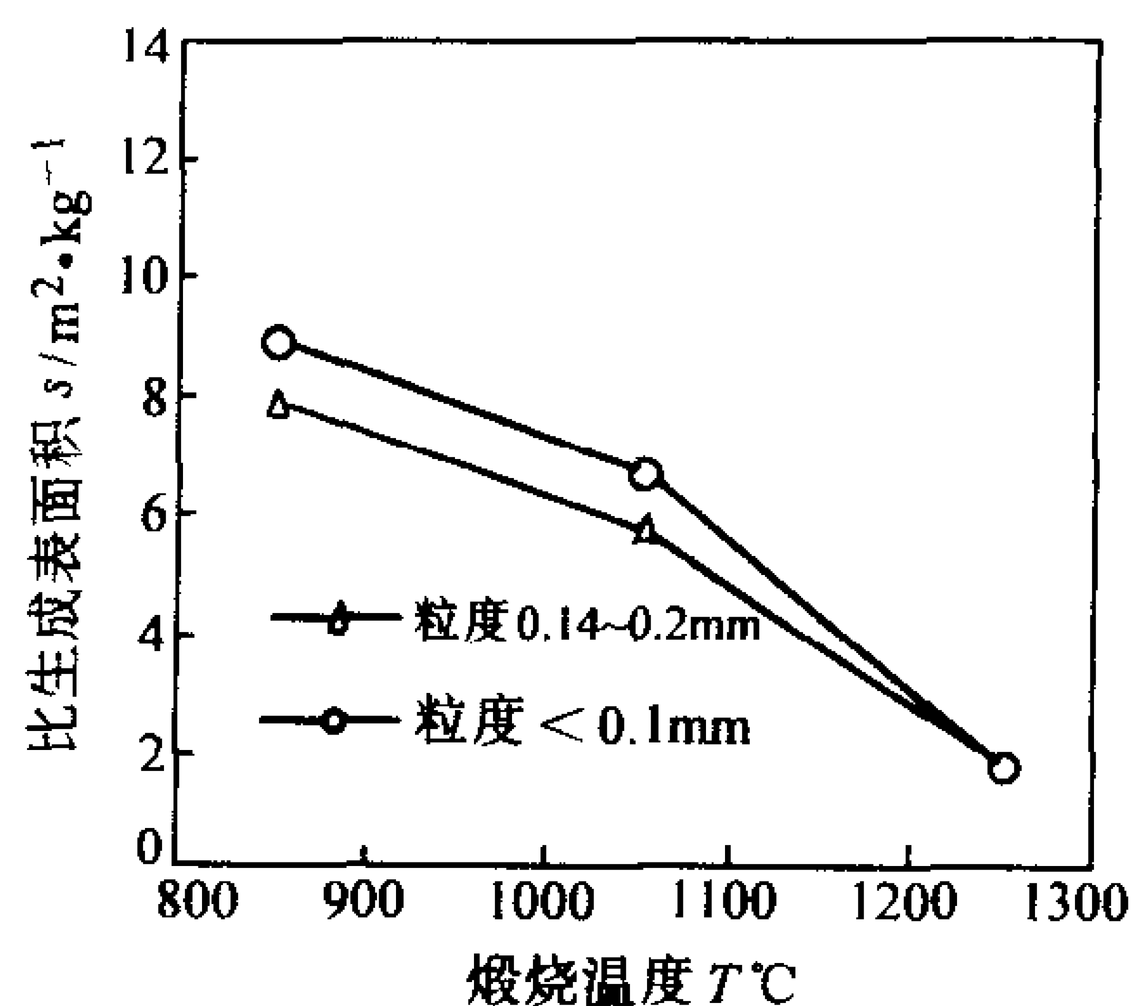


图 8-35 脱硫反应温度对 CaO 的比生成表面积的影响

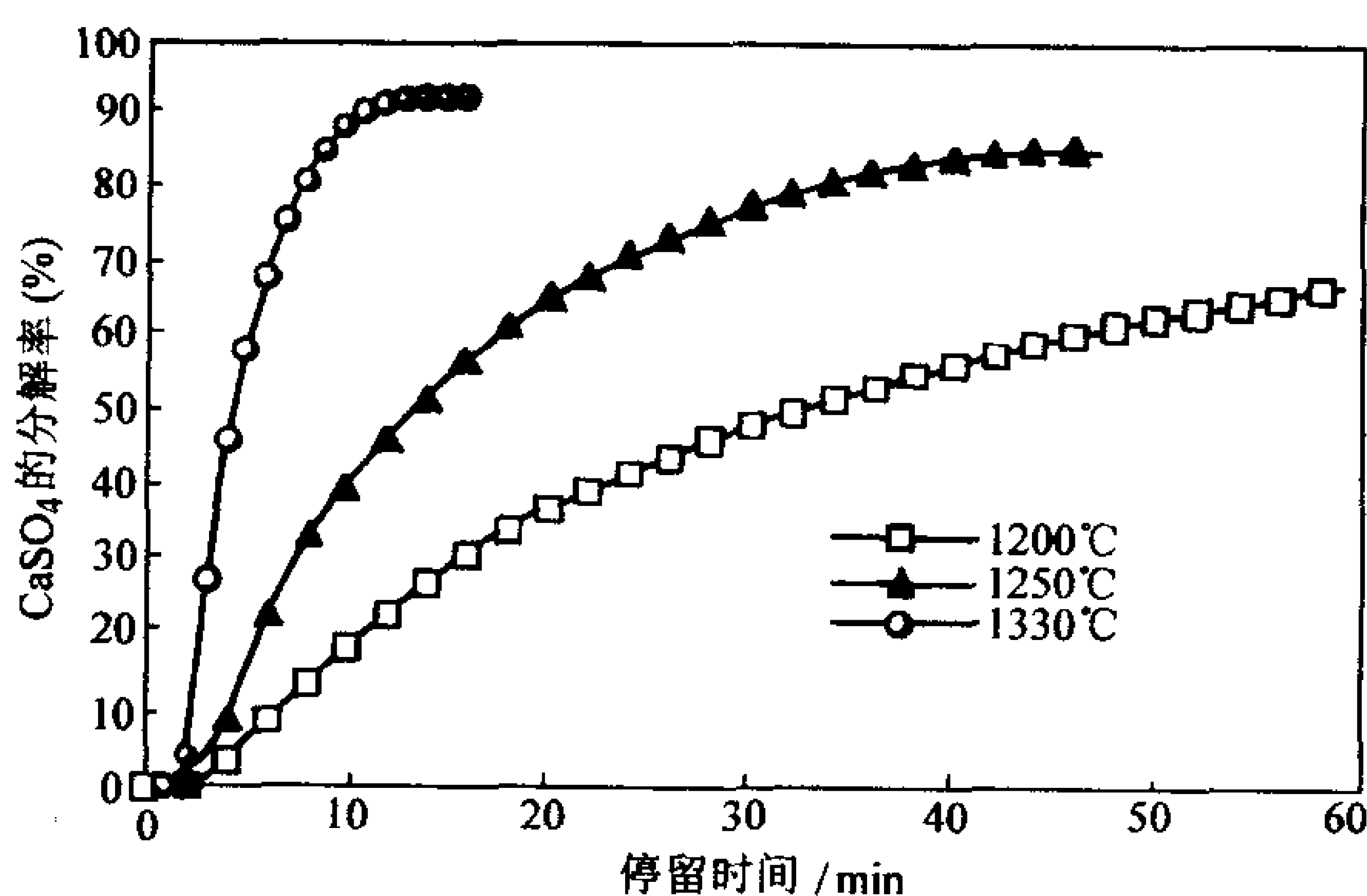


图 8-36 脱硫反应温度对脱硫产物 $CaSO_4$ 分解的影响

注：停留时间 $t=20$min。

表 8-15 不同燃烧方式的脱硫温度区及脱硫效率（$CaCO_3$ 为吸收剂）

型　式	脱硫温度区/℃	脱硫效率（%）
炉内喷钙脱硫	1000～1200	20～50
循环流化床脱硫	850～950	80～90
型煤固硫	1000～1200	40～50

8.6.2.2 脱硫剂粒度的影响

在炉内喷钙脱硫、循环流化床燃烧脱硫和压力流化床脱硫技术中脱硫剂粒度及粒径分布对脱硫的影响是较明显的。通常，脱硫剂的粒度越小，表面和内孔扩散阻力在反应总阻力中所占的比例也越小。此时，反应将趋于动力学控制

工况，并从表面反应模型向体积反应模式转移，这时脱硫剂的理论最高转化率将从扩散控制时的低于 60% 逐渐增为 100%。这样，采用小粒径有助于提高脱硫效率和脱硫剂的利用率。但脱硫剂粒径的减小，也使脱硫剂在炉内的停留时间降低，同时也增加了磨制费用。因此存在一个最佳的脱硫剂粒度范围。研究发现，对于炉内喷钙脱硫剂粒度一般 0.05～0.1mm，对于循环流化床燃烧脱硫剂粒度一般为 0.1～2mm。目前正在研究用纳米级的 CaO 喷入煤粉炉，不但提高了和 SO_2 的反应能力，并且尽可能减少高温烧结的影响。图 8-37 给出了纳米级 $CaCO_3$ 固硫效果。由图可见，40nm 的粒度 $CaCO_3$ 颗粒可明显改善燃烧脱硫的效果，但在高温下效果不明显。

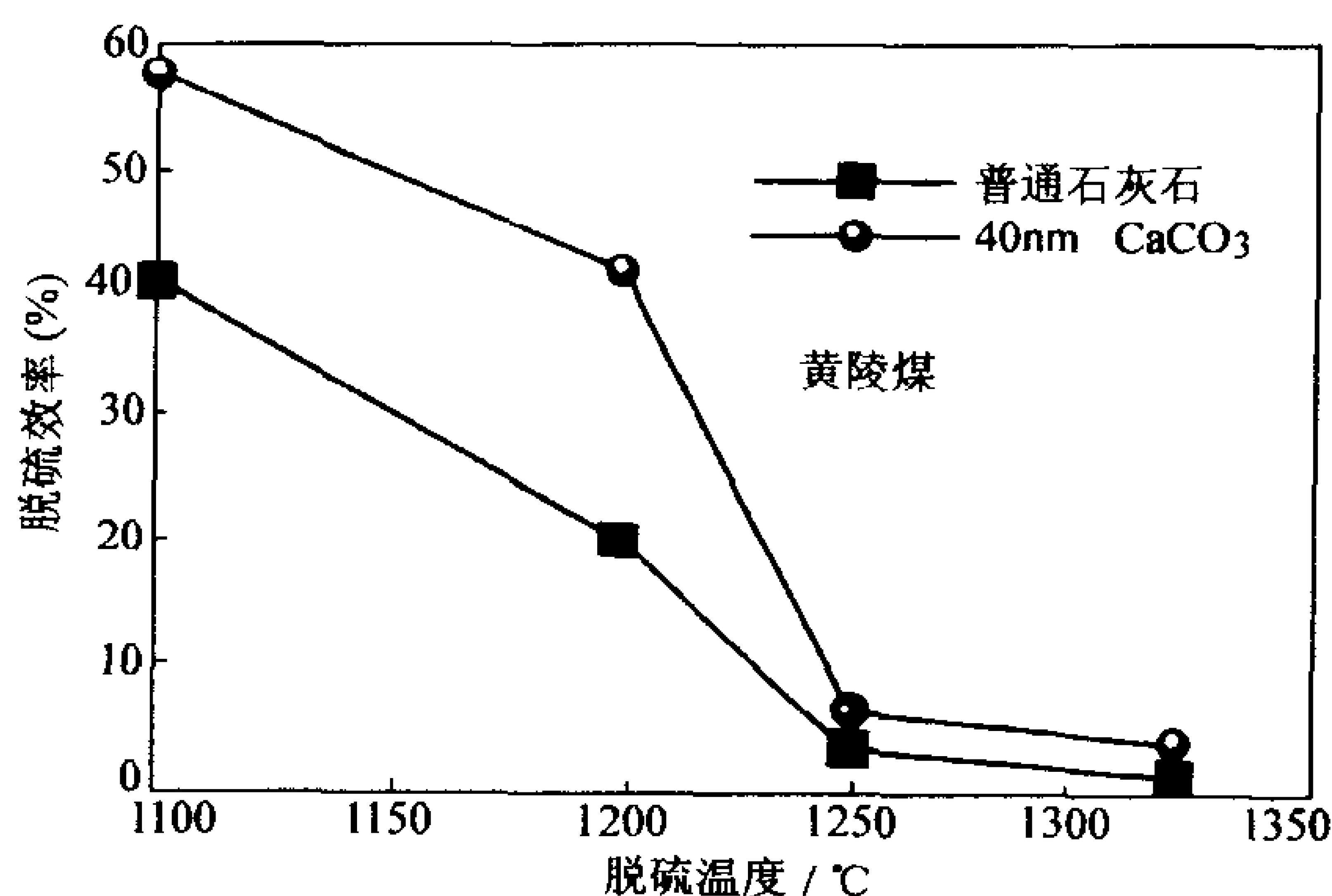


图 8-37　纳米级 $CaCO_3$ 颗粒的脱硫效果

8.6.2.3　Ca/S 比的影响

Ca/S 比是指在燃烧脱硫过程中加入的石灰石的物质的量与煤中硫的物质的量之比。Ca/S 比影响脱硫效率和 SO_2 排放的重要因素。脱硫效率随 Ca/S 比的增大而提高，但增加速度减慢。图 8-38～图 8-40 分别给出炉内喷钙、循环流化床和型煤脱硫过程，Ca/S 比对脱硫效率的影响结果。由图可见，随着 Ca/S 比的增加，脱硫效率在 Ca/S 低于 2.5～3.0 时增加很快，而继续增大 Ca/S 比或脱硫剂量时，脱硫效率增加得较少。显然，较高的 Ca/S 比意味着石灰石耗量增加，运行费用也增加。因而，从经济角度出发，尽可能降低 Ca/S 比是有利的。

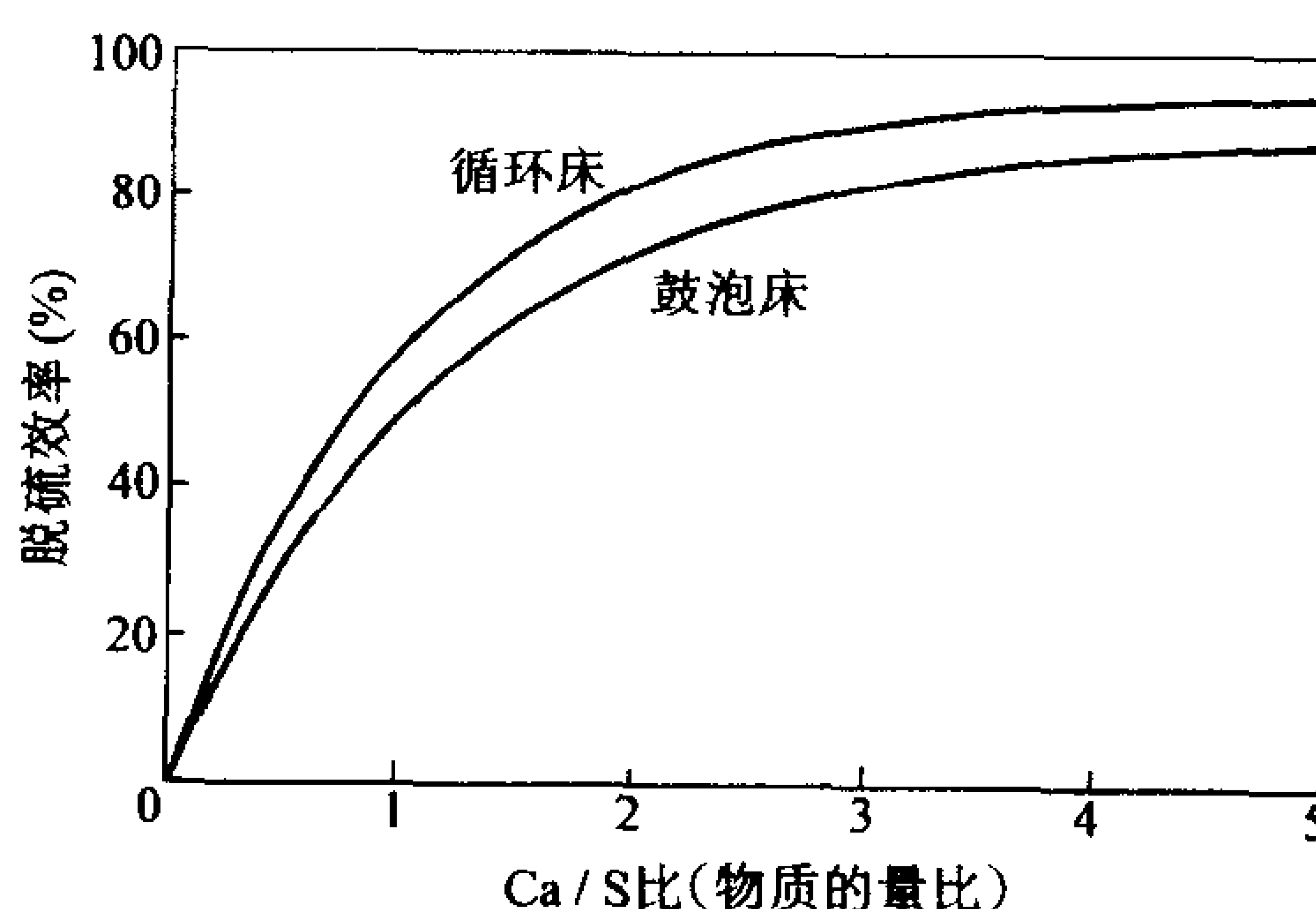


图 8-38　Ca/S 比对循环流化床燃烧脱硫效率的影响

8.6.2.4　煤含硫量的影响

煤含硫量也是影响脱硫效率的一个参数。高硫煤不加脱硫剂燃烧后的 SO_2 的体积分数一般都在 $(2000\sim4000)\times10^{-6}$，而低硫煤的燃烧产物 SO_2 的体积分数低于 1000×10^{-6}。研究发现，随烟气中 SO_2 含量的降低，吸收剂利用率和脱硫效率降低。其原因在于，脱硫反应是扩散控制反应，而 SO_2 扩散过程直接

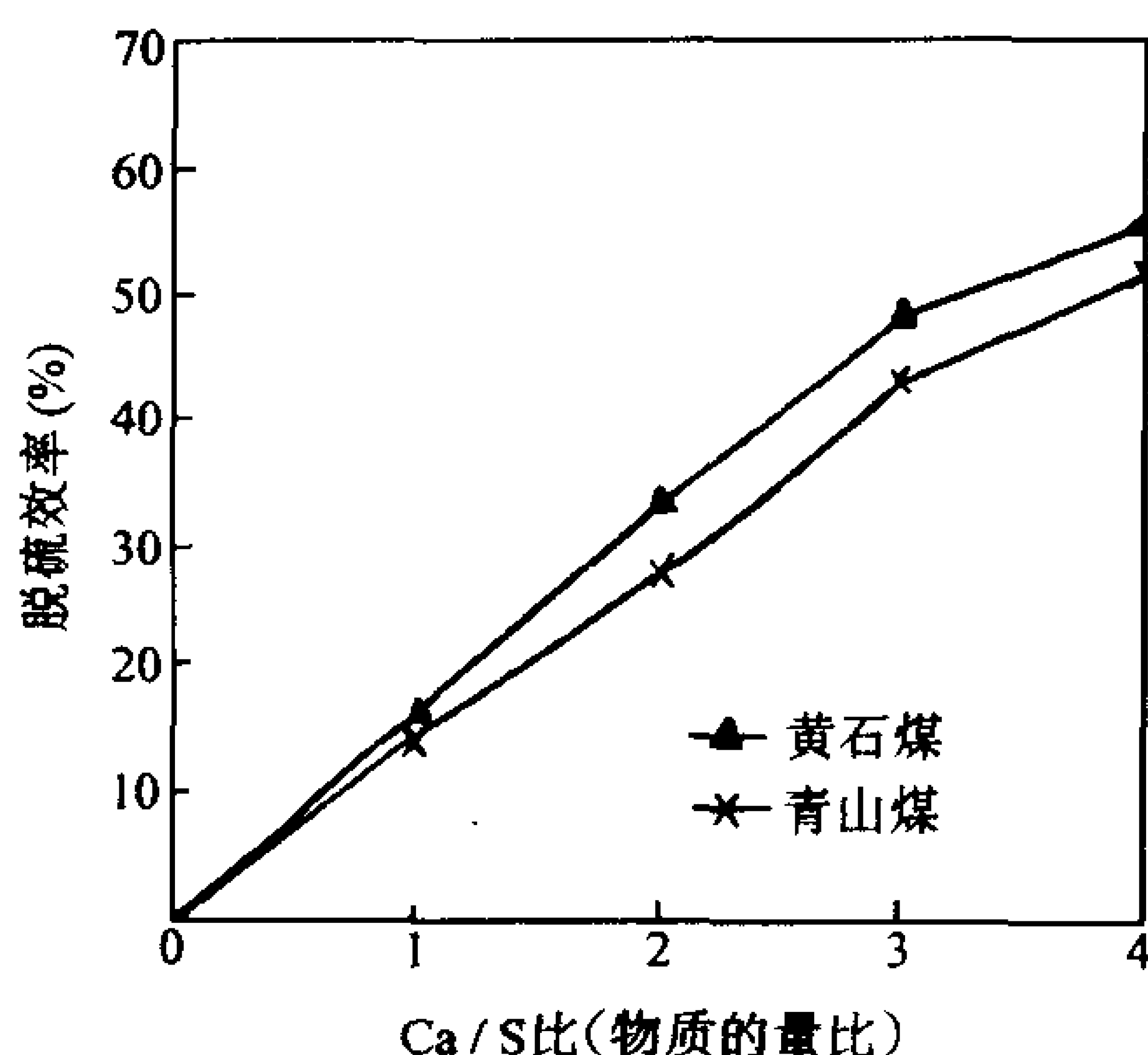


图 8-39 Ca/S 比对煤粉炉内喷钙脱硫的影响

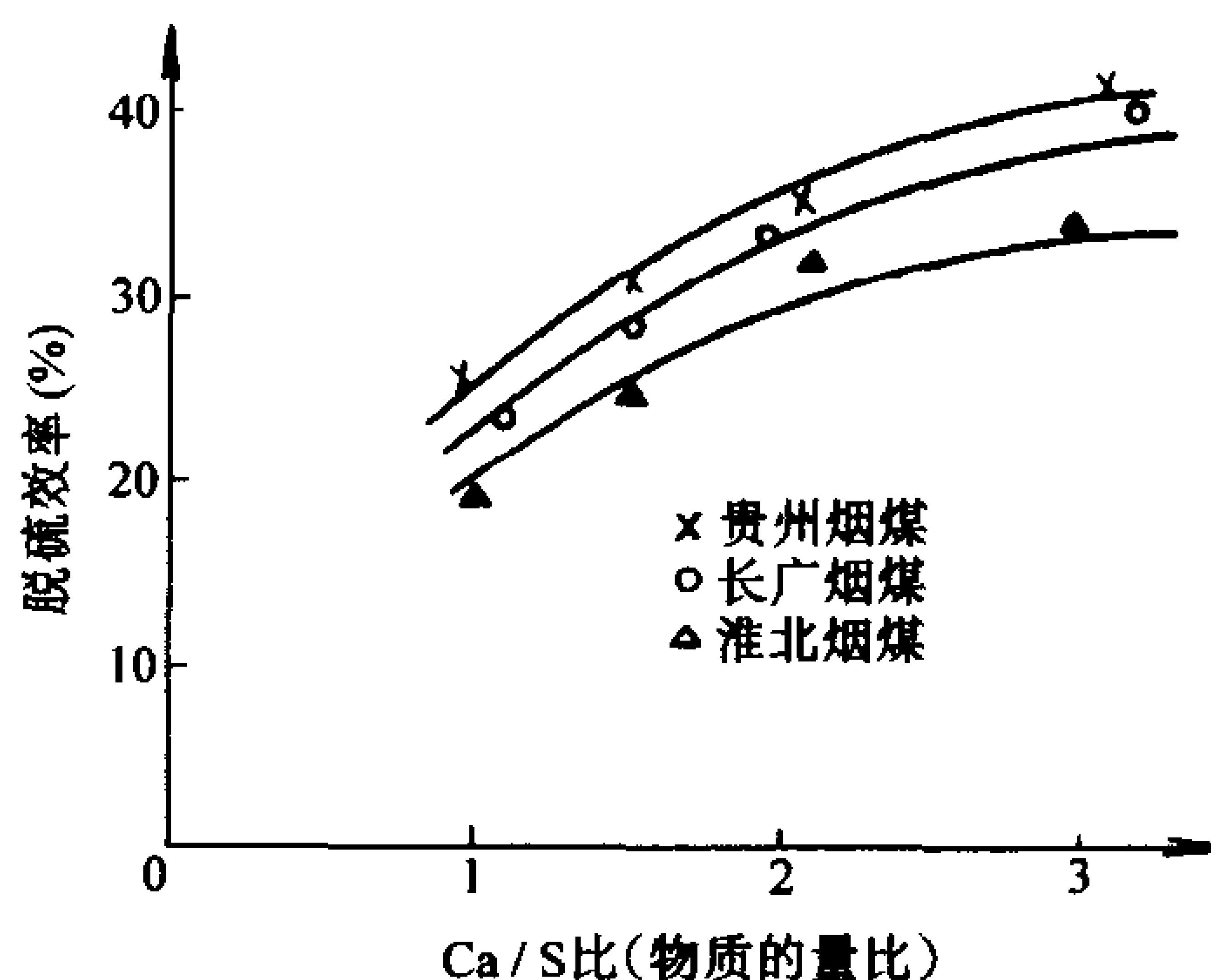


图 8-40 Ca/S 比对型煤脱硫的影响

受 SO_2 含量（或者说 SO_2 分压力）的影响。图 8-40 表示了初始含量从 100×10^{-6}（体积分数）变化到 3000×10^{-6}时，加压白云石水化物的脱硫率变化（图 8-41）。试验结果还表明，脱硫率与烟气中 SO_2 的体积分数呈 0.25 次方的正比关系。

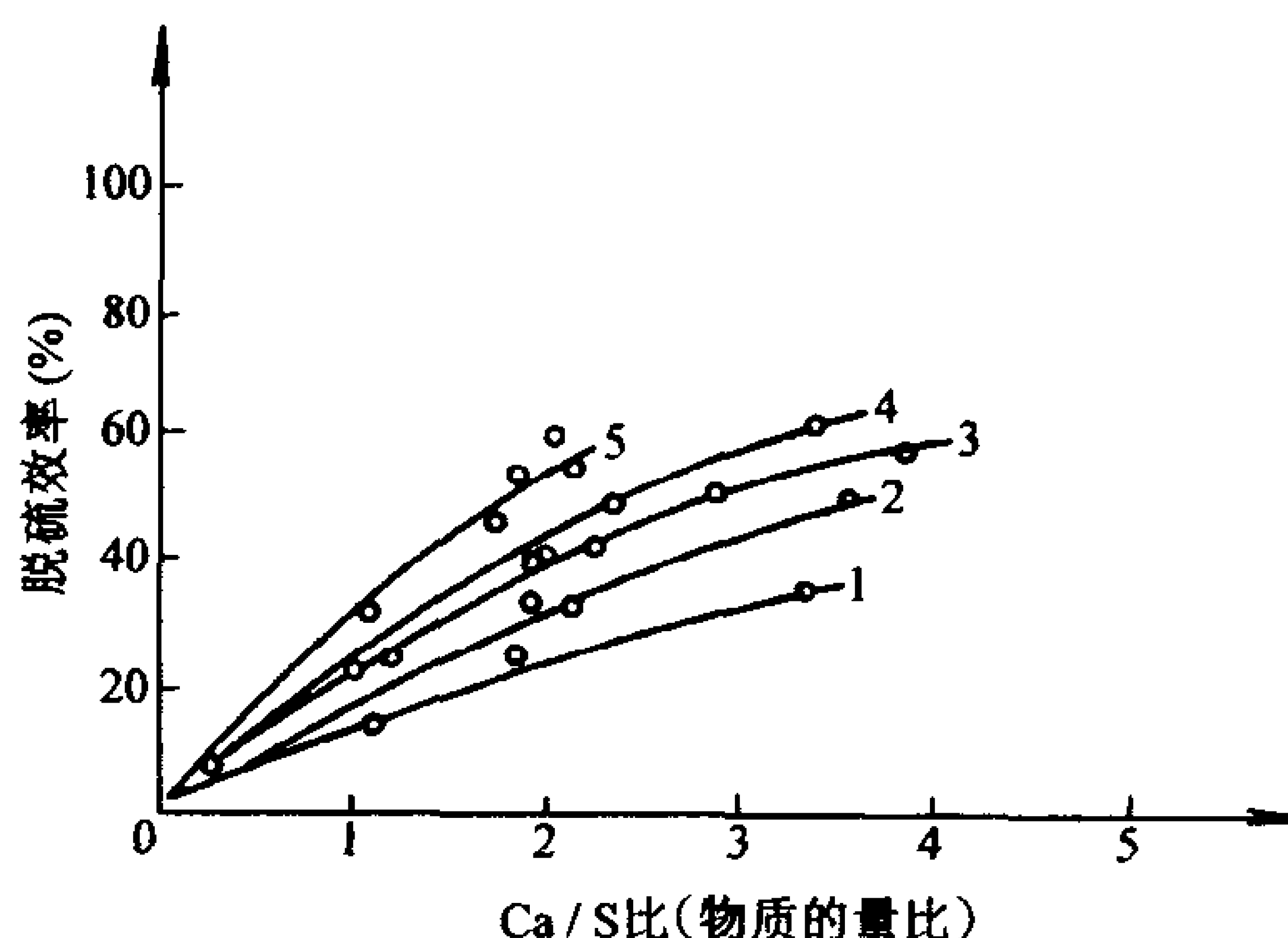


图 8-41 烟气中 SO_2 含量对加压白云石水化物脱硫效率的影响

1—SO_2 体积分数为 100×10^{-6} 2—SO_2 体积分数为 300×10^{-6} 3—SO_2 体积分数为 500×10^{-6} 4—SO_2 体积分数为 700×10^{-6} 5—SO_2 体积分数为 3000×10^{-6}

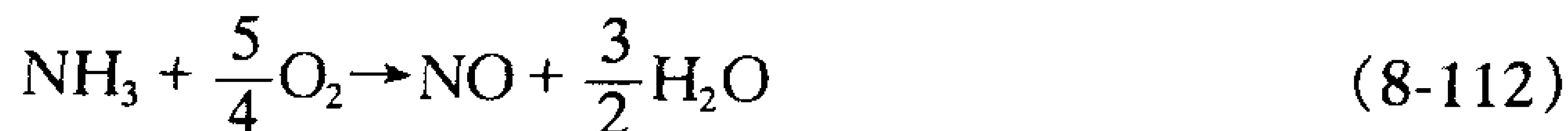
8.6.2.5 氧含量的影响

床内氧含量及其分布主要与过剩空气系数、是否实施分段燃烧、给料方式、炉膛压力和给料点分布有关。研究表明，在氧含量低的还原性气氛下 $CaCO_3$ 燃烧脱硫产物主要为 CaS。由表 8-8 可见，CaS 摩尔体积（$28.9\times10^{-6}m^3/mol$）小于 CaO 的母体 $CaCO_3$（$36.9\times10^{-6}m^3/mol$）的摩尔体积，硫化反应时，孔隙不易堵塞。因此，采用在 $\alpha<1$ 的区域喷入 $CaCO_3$ 促使 CaS 的生成，再利用二次风将煤粉燃尽的分段式喷钙燃烧脱硫方法将有利于脱硫反应，达到较高脱硫率。

8.6.3 燃烧脱硫对 NO_x 排放的影响

燃烧脱硫会对 NO_x 排放产生一定的影响。不少研究者发现，随燃烧脱硫过

程中 Ca/S 比提高，NO_x 的排放往往会升高。一般认为，脱硫剂及脱硫反应对燃料氮反应的影响及脱硫剂中某些 Fe、V 等杂质对燃料氮反应的影响是出现这一现象的主要原因。脱硫对氮反应系统的影响可以用 NH_3 的催化转化为例，约翰逊（Johnson）等认为脱硫对氮反应系统的影响来自两个相互竞争的催化反应：



$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 \rightarrow NO + \frac{3}{2}H_2O \tag{8-112}$$



$$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2 \tag{8-113}$$

富余 CaO 是氧化性气氛起到催化剂的作用。图 8-42 是煤粉炉炉内喷钙脱硫中 Ca/S 对 SO_2 和 NO_x 排放含量的影响。由图可见，当 Ca/S 比由 0 增至 4 时，SO_2 的排放含量由 1680×10^{-6}（体积分数）降至 400×10^{-6}，而 NO_x 的含量却由 410×10^{-6}（体积分数）升至 540×10^{-6}。图 8-43 是煤在层状燃烧中加石灰石后 NO_x 的析出特性。石灰石的加入使煤燃烧时，NO_x 析出动态过程发生了明显的改变。在未加入石灰石时，图中的氧含量的低谷值与 NO_x 含量的峰值在时间上是同步出现的。但加石灰石后，耗氧速率的最大值出现的时间提前了，而 NO_x 析出峰值推后，且析出时间大大延长，析出总量和氮转化率增加。这一现象在 850℃ 时尤为显著，且 Ca/S 比越大时这种效应越明显，只是在 Ca/S 比大于 3.0 后 NO_x 析出量增幅太大。温度 1000℃，Ca/S 比 = 2.0 时，NO_x 含量峰值出现时间比不加石灰石时推迟了 40s。

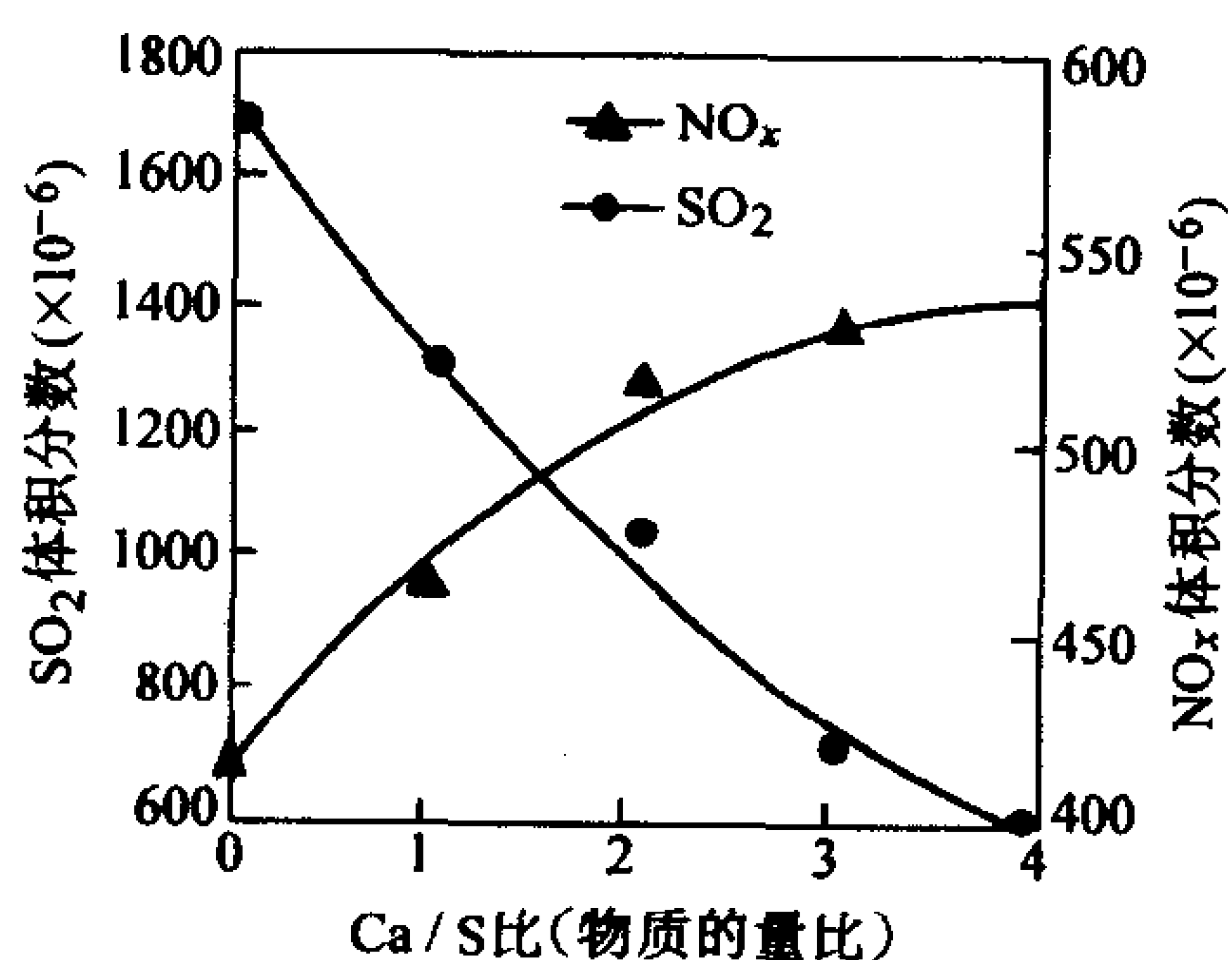


图 8-42　煤粉炉喷钙脱硫对 NO_x 生成的影响

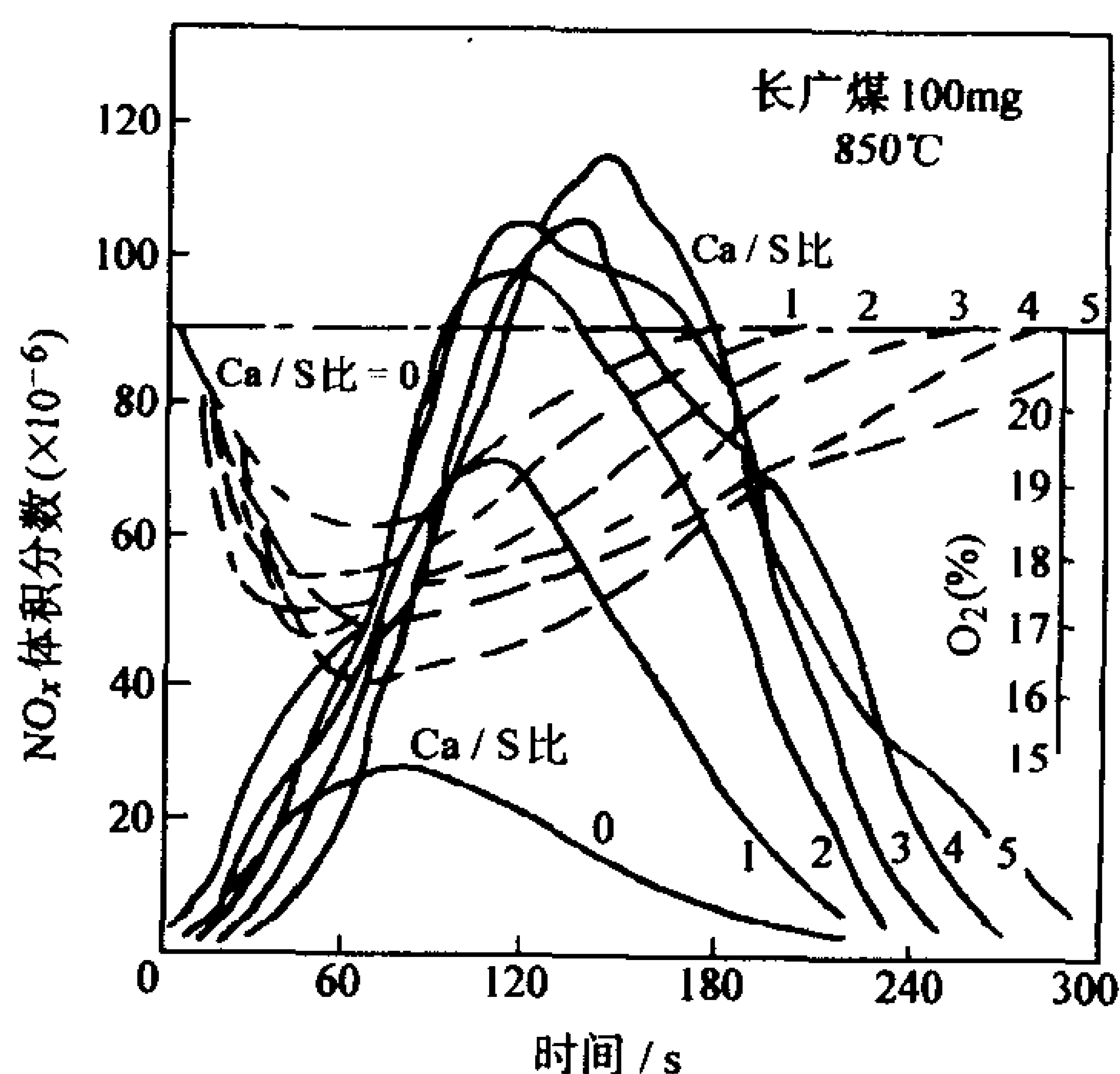


图 8-43　加石灰石脱硫对煤燃烧中 NO_x 析出特性的影响

上述现象说明，脱硫反应对氧的竞争力强于 NO_x 的生成反应，因此在加石灰石脱硫时，大量燃料氮以 NH_i 和 HCN 的中间形态存在。当燃料颗粒停留时间

足够长时，床内石灰石基本上成为惰性床料后，燃料颗粒仍未离开燃烧区，因此，中间产物就大量转化为 NO_x，使其析出量增加。对于层燃炉、流化床和煤粉炉在进行炉内燃烧脱硫时往往会出现 NO_x 排放增大的现象。

8.6.4 高效人工固硫剂

高效人工固硫剂是指利用添加活性剂，对天然固硫剂进行处理，使其脱硫性能得到改善，达到催化固硫反应的作用。一般认为添加剂的作用主要为改善脱硫剂（CaO）的孔隙结构、催化固硫和产生耐高温的固硫产物。

由于脱硫反应是气-固两相反应，其反应速度主要以扩散控制为主，因而在很大程度上取决于脱硫剂的比反应表面积及孔径分布。如果增大比表面积或增大平均孔径，则会提高脱硫剂利用率与脱硫率。所以，高效人工固硫剂经处理后，通常其比表面积和平均孔径增大，并且能在固硫反应过程中延缓孔隙的堵塞而造成比表面积减少过快。常见高效人工固硫剂主要是钙基人工固硫剂，主要原因是钙基人工固硫的费用较低。用于合成高效钙基人工固硫剂的添加剂主要有碱金属盐类，金属氧化物和木质素磺酸盐液及乙醇等溶液。

碱金属盐类是研究较多的一类合成高效钙基人工固硫剂的添加剂。研究发现，石灰石和白云石等钙基吸收剂适当浸入 NaCl 后，吸收能力有所提高。对于0～2mm 的钙基吸收剂，石灰石加 2％NaCl 的最大钙转化率提高到 0.515；白云石加 2％NaCl 的最大钙转化率提高到 0.86。也有研究发现浸过 Na_2CO_3 的钙基吸收剂的脱硫剂性能也得到改善。因为，这些盐类在 900℃ 左右与 CaO、$CaSO_3$ 形成低共熔物，使吸收剂颗粒发生破裂，增大了比表面积，从而提高了脱硫效率。

$Ca(OH)_2$ 经木质素磺酸盐液和乙醇浸液处理后也可提高钙利用率和脱硫效率。木质素磺酸盐的活化机理是因为木质素磺酸盐是一种阴离子表面活性剂。将一定量的木质磺酸钙加入到合成 $Ca(OH)_2$ 的水中后，它吸附于固体颗粒表面而使颗粒表面带负电，颗粒间相互排拆，聚集程度减弱，烧结速率延缓，比表面积、孔隙率等损失较小，与 SO_2 的反应较充分，这是活化的主要机理。已有的研究成果表明，经木质磺酸钙活化后，可使钙利用率增加 20％，脱硫率增加 4％～15％。而乙醇的活化机理是因为在 $Ca(OH)_2$ 的合成过程中，由于 H_2O 与 CaO 发生化学反应，乙醇分子随 H_2O 分子一起深入到颗粒内部。锻烧时，颗粒因受热在一定温度下开始分解，酒精与水共沸，逐渐从颗粒内部移向表面，在颗粒内部留下许多空隙，而且当接近表面的混合蒸汽遇空气时，形成爆炸性混合物，其爆炸极限为 3.5％～18.0％（体积比）。当混合物微爆时，颗粒膨胀、空隙率和比表面积增加，因而其活性增加。

某些金属氧化物与钙基吸收剂的合成也是制备高效人工固硫剂的常见方法。

研究发现，碱金属氧化物（K_2O、Na_2O 等）可提高钙基吸引剂的利用率，因为少量碱金属易于熔化，从而提高吸收剂的表面积。CuO、ZnO、Al_2O_3 等金属氧化物杂质对吸收剂的反应性能可起活化作用，α-Al_2O_3 往往作为人工脱硫剂的骨料，斯尼德（Snyder）研究发现 CaO（$\alpha-Al_2O_3$）的最终转化率可提高至 0.475～0.71。Fe_2O_3 的作用比较复杂，而且研究结果之间存在较大冲突。一般认为，Fe_2O_3 也能强化煅烧石的烧结现象，并且是 SO_2 与 CaO 反应的催化剂。研究者认为，含量少于 4%（质量分数）的 Fe_2O_3 杂质可能提高石灰石活性，但德塞（Desai）等认为 Fe_2O_3 含量超过 2%（质量分数）则不再有有益效果。Fe_2O_3 的作用还可以从反应动力学及内孔扩散因素方面来考查。对较小的粒径，Fe_2O_3 的催化作用有可能提高其脱硫反应速度，而对较大粒径，烧结和反应速度过快则不利于 SO_2 向内部扩散，故其最终利用率可能下降。

非钙基人工固硫剂由于价格相对较高在燃烧固硫中往往应用较少。目前实验研究证明高效固硫剂主要是 Fe、Zn、Cu、Cr、Ni、Co、Sr 和 Ce 等的金属氧化物，钠基碱性吸收剂是它们间的混合制备剂。Kocaefe 的研究表明，MgO 和 ZnO 的最大固硫转化率分别可达 0.71 和 0.83。

8.7　思考题与习题

8-1　简述燃料中硫的主要成分及相应的分解速度。

8-2　普通煤元素分析如下：

Car(碳)：65.2%，Har(氢)：3.2%，Oar(氧)：2.3%，Nar(氮)：0.5%，Sar(硫)：1.7%，Aar(灰)：18.1%，Mar(水)：9.0%。

1）已知 SO_2 排放系统为 0.85，过剩空气系数 $\alpha=1.2$，计算燃烧烟气中 SO_2 的浓度。

2）已知用流化床燃烧技术加石灰石脱硫，石灰石纯度为 90%。当 Ca/S 物质的量比为 2.5 时，计算每吨燃煤石灰石加入量。

8-3　已知反应 $SO_2+O_2 \rightarrow SO_3+O$ 的速度常数为 $k=2.9\times10^6\exp(-24000/T)$，计算在 900℃ 烟温且不加脱硫剂时，上题烟气中 SO_3 的最大浓度。

8-4　已知煅烧石灰石固硫表观反应速度常数为 $k=4.5\times10^{-2}\,m/s$，在炉内煅烧石灰石颗粒的单位体积表面积为 $1.5m^2/m^3$，根据 8-2 题的 SO_2 浓度计算固硫反应速率。

8-5　根据式（8-71），计算煅烧温度为 800℃，900℃ 和 1000℃ 时煅烧石灰石的容积平均孔径。

8-6　试比较晶粒模型，随机孔模型和逾渗模型的异同。

第9章　燃烧过程中氮氧化物的生成及分解机理

氮有多种氧化物，包括氧化亚氮 N_2O、一氧化氮 NO、二氧化氮 NO_2、四氧化氮 N_2O_4、三氧化氮 N_2O_3 和五氧化二氮 N_2O_5 等。如无特殊说明，本书中的氮氧化物 NO_x 仅指 NO 与 NO_2。

据推算，全世界一年向大气排放氮氧化物 7500 万 t 左右，而其中极大部分的氮氧化物是由燃烧过程产生的。

燃烧过程中产生的氮氧化物是化石燃料（如煤、石油、天然气等）与空气在高温燃烧时产生的，在燃烧过程中排放的 NO_x 约 95%（体积分数）是 NO，余下的 5%（体积分数）是 NO_2。

9.1　燃烧过程中氮氧化物的生成及危害

9.1.1　氮氧化物的危害

燃烧过程中产生的 NO 排入大气后，逐渐与大气中的氧或臭氧结合生成 NO_2。在阳光作用和一定的条件下，NO_2 和氧或臭氧反应生成 N_2O（俗称笑气，其本身就是一种毒气）。其一系列的反应是比较复杂的，其含量始终处于变动之中，既有日变化，又有季节变化。大气中的氮氧化物对人类及其生存的自然环境有很大的影响，主要体现在对人类健康的影响、作物生长及全球大气环境的影响。

9.1.1.1　氮氧化物对人类健康的影响

各种污染源排放的氮氧化物中，绝大部分为 NO，其毒性不是很大，不过 NO 在大气中可氧化为 NO_2。NO_2 比较稳定，其毒性为 NO 的 4～5 倍。空气中 NO_2 含量 3.5×10^{-6}（体积分数）持续 1h，开始对人有影响；含量为 $(20\sim50)\times10^{-6}$（体积分数）时，对人眼有刺激作用；当含量达到 150×10^{-6}（体积分数）时，对人的呼吸器官则有强烈的刺激性。NO_2 参与光化学烟雾的形成，其毒性更强。据研究，光化学烟雾具有致癌作用。在阳光作用下 N_2O 与烃和臭氧反应，生成烟雾和有害于人类健康的化合物，这些烟雾和化合物分别带有刺激性、腐蚀性，能伤害人的眼睛并导致呼吸系统的疾病。

但是，最新的研究表明，一氧化氮参与人的心血管作用，“一氧化氮是心血管系统中传播信号的分子”的研究获1998年诺贝尔生物学及医学奖。研究表明，某些细胞可以产生一氧化氮，这些一氧化氮从细胞中穿出后，作用于其他细胞，并能控制其他细胞的行为。以后，科学家陆续发现一氧化氮在神经信号传递、血压控制、血液流量控制和抵抗感染等方面的重要作用，但在大气中的氮氧化物对人体还是有害的。

9.1.1.2 氮氧化物对森林和作物生长的影响

大气中的氮氧化物对农业和林业的损害也是相当大的，可能引起农作物和森林树木枯黄，农作物产量降低、品质变差，随着污染物质的扩散可危及广大地区。

NO_x 形成酸雨的过程可能有



$$NO_2 + OH = HNO_3 \tag{9-1}$$



$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \tag{9-2}$$

一般认为酸雨对森林和作物生长的影响是破坏作物和树根系统的营养循环，酸雾与臭氧结合会损害树木的细胞膜破坏光合作用，树木在生长季节结束后，由于酸雾使树木从大气中接受的氮更多，从而降低抗严寒和抗干旱的能力。

9.1.1.3 氮氧化物对全球气候变化的影响

N_2O 和 CO_2 一样，会引起温室效应，从而使地球气温上升，这样会造成全球气候异常，对人类带来灾难性的后果。同时，氧化亚氮会导致臭氧层的破坏，同温层中的臭氧对氯和氮特别敏感，大气中的 N_2O 很稳定，并足以到达同温层，在光合作用下释放出氮原子，而氮原子会参与臭氧的循环，破坏臭氧分子，导致臭氧层的减少，使较多的紫外线辐射到地球表面。研究表明，皮肤癌、免疫系统的抑制、暴雨、水中和陆上生物系统的损害和聚合物的破坏均可能与臭氧层的破坏相关。

9.1.2 各种燃烧方式的 NO_x 排放量

对于各种不同的燃烧方式，NO_x 的排放量是不同的。表9-1给出了不同燃烧方式在未采用 NO_x 控制技术时的 NO_x 排放量。

表9-1 未采用 NO_x 控制技术时不同燃烧方式的 NO_x 排放量

燃烧方式	NO_x 排放量 $\times 10^{-6}$kg/m^3（标准）[①]（体积分数为6%的 O_2）
旋流燃烧器对冲或前墙布置	800～2150
格状燃烧器（Cell Burner）	1230～2200
四角切圆直流燃烧器	500～1200
层　燃	370～480

（续）

燃烧方式	NO_x 排放量×10^{-6}kg/m^3（标准）[①]（体积分数为6%的O_2）
抛煤机炉	450～750
常压流化床	200～400
汽油机	1000～4000
柴油机	500～2000

① （标准）——标准状况。

9.1.3 NO_x 均相反应的动力学参数

要正确考虑 NO_x 的生成及抑制机理必须考虑多种的 NO_x 反应，有的学者在均相模型中考虑了200多种基元反应，如德累克（Drake）和勃林托（Blint）在考虑热力和快速 NO_x 时考虑了212种反应，即便是较为简单的均相模型也考虑了86种反应。部分形成 NO_x 和 N_2O 的均相化学反应的动力学参数见附录D。

9.1.4 NO_x 生成的机理

尽管上述均相反应方程式可以很好地模拟 NO_x 和 N_2O 的生成，但在实际应用过程中，仅有上述方程是不够的，如液体燃料和固体燃料燃烧时会涉及到多相反应，气体燃料燃烧时还可能涉及到其他燃料的反应方程式，而且上述方程计算过程繁杂，在分析时较难阐明各种组分对 NO_x 和 N_2O 生成的影响。在实际处理过程中一般把 NO_x 的生成分成热力 NO_x（T-NO_x）、快速 NO_x（P-NO_x）和燃料 NO_x（F-NO_x）。下面具体介绍这几种 NO_x 的生成机理。

9.2 热力 NO_x 的生成

9.2.1 热力 NO_x 的生成机理

热力 NO_x 是指燃烧用空气中的 N_2 在高温下氧化而生成的氮氧化物，在研究其生成时不能只考虑化学热力学因素，还必须考虑反应的中间过程，用化学热力学的理论来进行研究。

热力 NO_x 的生成机理是由原苏联科学家捷里道维奇(Zeldovich)提出来的，因此，它又称为捷里道维奇机理。按照这一机理，空气中的 N_2 在高温下氧化，是通过如下一组不分支的链式反应进行的，即



$$N_2 + O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N + NO \qquad (9\text{-}3)$$

$E_1=314\text{kJ/mol}, E_{-1}=0$



$$O_2+N \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} NO+O \tag{9-4}$$

$E_2=29\text{kJ/mol}, E_{-2}=165\text{kJ/mol}$

按照化学反应动力学，可以写出

$$\frac{dc_{NO}}{dt}=k_1c_{N_2}c_O-k_{-1}c_{NO}c_N+k_2c_Nc_{O_2}-k_{-2}c_{NO}c_O \tag{9-5}$$

N 原子是中间产物。在短时间内，可假定其增长与消失速度相等，即其浓度不变

$$\frac{dc_N}{dt}=0 \tag{9-6}$$

由式(9-3)和式(9-4)可得

$$\frac{dc_N}{dt}=k_1c_{N_2}c_O-k_{-1}c_{NO}c_N-k_2c_Nc_{O_2}+k_{-2}c_{NO}c_O=0 \tag{9-7}$$

因此，有

$$c_N=\frac{k_1c_{N_2}c_O+k_{-2}c_{NO}c_O}{k_{-1}c_{NO}+k_2c_{O_2}} \tag{9-8}$$

将式(9-8)代入式(9-5)，整理后可得

$$\frac{dc_{NO}}{dt}=2\frac{k_1k_2c_Oc_{O_2}c_{N_2}-k_{-1}k_{-2}c_{NO}^2c_O}{k_2c_{O_2}+k_{-1}c_{NO}} \tag{9-9}$$

与 c_{NO} 相比，c_{O_2} 很大，而且 k_2 和 k_{-1} 属同一数量级，因此可以认为 $k_{-1}c_{NO}\ll k_2c_{O_2}$。这样，式(9-9)可简化为

$$\frac{dc_{NO}}{dt}=2k_1c_{N_2}c_O \tag{9-10}$$

如果认为氧气的离解反应处于平衡状态，即 $O_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} O+O$ 则可得 $c_O=k_0c_{O_2}^{1/2}$。

其中，$k_0=\dfrac{k_3}{k_{-3}}$ 代入式(9-10)，可得

$$\frac{dc_{NO}}{dt}=2k_0k_1c_{N_2}c_{O_2}^{1/2} \tag{9-11}$$

式中　$2k_0k_1$——按捷里道维奇的实验结果可得，则 $K=2k_0k_1=3\times10^{14}\exp(-542000/RT)$。

最后可得

$$\frac{dc_{NO}}{dt}=3\times10^{14}c_{N_2}c_{O_2}^{1/2}\exp(-542000/RT) \tag{9-12}$$

式中　c_{O_2}、c_{N_2}、c_{NO}——分别为 O_2、N_2、NO 的浓度，单位为 mol/cm^3；

T——热力学温度，单位为 K；

t——时间,单位为 s;

R——通用气体常数,单位为 J/(mol·K)。

式(9-11)和式(9-12)就是捷里道维奇机理的 NO 生成速度表达式。对氧气浓度大、燃料少的贫燃预混燃烧火焰,用这一表达式计算 NO 生成量,其计算结果与试验结果相吻合。但是,当燃料过浓时,还需要考虑下式所示反应:



$$N + OH \rightleftharpoons NO + H \tag{9-13}$$

式 (9-3)、式 (9-4) 和式 (9-13) 一起,称为**扩大的捷里道维奇机理**。从工程应用角度来看,上述的捷里道维奇机理已能充分说明问题。

式 (9-11) 的意义是很简单的。由于氮分子的分解所需的活化能较大,故该反应必须在高温才能进行。正因如此,整个链式反应速度就取决于最慢的反应式 (9-3)。

由式 (9-3) 和式 (9-4) 可知,一个氧原子 O 首先和氮分子 N_2 反应,生成一个 NO 和一个 N;接着 N 立即与 O_2 反应,生成另一个 NO。即,每产生一个氧原子 O,同时生成两个 NO 分子。显然,氧原子在这整个链式反应中起着活化链的作用。它来源于 O_2 的高温分解,或被 H 原子撞击分解而生成。因而,$k_0 c_{O_2}^{1/2} = c_O$。这样,NO 生成速度可由式 (9-11) 表示。

由式 (9-12) 可以看出,生成 NO 的活化能很大。其原因在于式 (9-3) 中 O 与 N_2 的反应比较困难。通常,氧原子与燃料中可燃成分之间反应的活化能较小,反应较快。这一情况表明,NO 不会在火焰面上生成,而是在火焰的下游区域生成。

但碳氢化合物燃料在火焰面上也会生成大量的 NO_x,但这种反应又不存在于其他类型燃料的火焰中,有人认为这种 NO_x 的生成机理与热力 NO_x 的生成机理不同,称之为快速 NO_x,这将在下节进行讨论。

9.2.2 影响热力 NO_x 生成的因素

9.2.2.1 温度的影响

温度对热力 NO_x 的影响是非常明显的,热力 NO_x 又称为温度型 NO_x,这从捷里道维奇的 NO_x 生成速率计算式 (9-13) 中可以明显地看出。实际上,当燃烧温度低于 1800K 时,热力 NO_x 生成极少;当温度高于 1800K 时,反应逐渐明显,而且随着温度的升高。NO_x 的生成量急剧升高,图 9-1 示出了 NO_x 生成量与温度的关系曲线,从图中可以看出,温度在 1800K 左右时,温度每升高 100K,反应速度将增大 6～7 倍。

在实际燃烧过程中,由于燃烧室内的温度分布是不均匀的,如果有局部的高温区,则在这些区域会生成较多的 NO_x,它可能会对整个燃烧室内的 NO_x 生

成起关键性的作用，在实际过程中应尽量避免局部高温区的生成。

9.2.2.2　过剩空气系数的影响

过剩空气系数对热力 NO_x 的影响也是非常明显的，从式（9-11）可以看出，热力 NO_x 生成量与氧浓度的平方根成正比，即氧浓度增大，在较高的温度下会使氧分子分解所得的氧原子浓度增加，使热力 NO_x 的生成量增加。但在实际过程中情况会更复杂一些，因为过剩空气系数的增加，一方面会增加氧浓度，另一方面会使火焰温度降低。从总的趋势来看，随着过剩空气系数的增加，NO_x 生成量先增加，到一个极值后会下降，图 9-2 给出了不同种类火焰下 NO_x 生成量随过剩空气系数的变化规律。

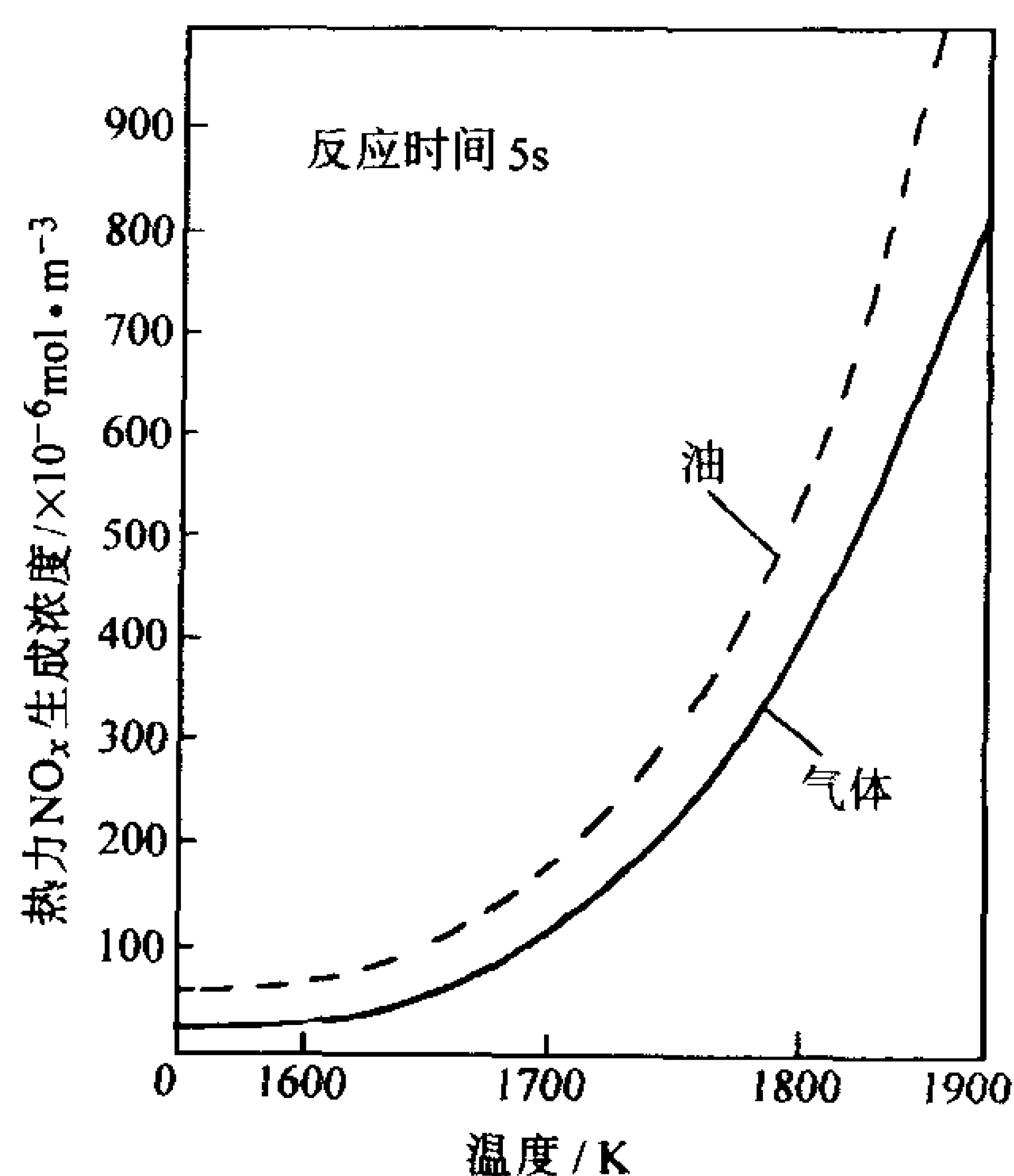


图 9-1　热力 NO_x 生成量与温度的关系

从图中可以看出，对于预混火焰，氧浓度增加，热力 NO_x 增加的情况只有在空气量小于理论空气量，即 $\alpha<1$ 时才会出现。这是因为在 $\alpha>1$ 的情况下，如果氧气浓度再增加，将使 NO_x 稀释，并使燃烧温度降低，因而使 NO_x 含量降低，并且这种降低要比氧浓度增加而使 NO_x 增加的影响大。所以，这时总的 NO_x 生成量是减少的。也就是说，在 NO_x 和过剩空气系数的关系曲线上，$\alpha=1$ 时的 NO_x 最大；$\alpha<1$ 或 $\alpha>1$，NO_x 都降低。如图 9-2 中曲线 1 所示。在扩散火焰的情况下，燃料与空气边混合、边燃烧，由于混合不良，所以在 $\alpha=1$ 时，NO_x 达不到最大值。这时，NO_x 的最大值要移至 $\alpha>1$ 的区域，而且，因扩散燃烧时的温度较预混火焰低，NO_x 最大值要降低些，如图 9-2 中的曲线 2 和曲线 3 所示。显然，如果燃料与空气混合越差，NO_x 最大值的位置越向右推移，NO_x 最大值也将有所降低。

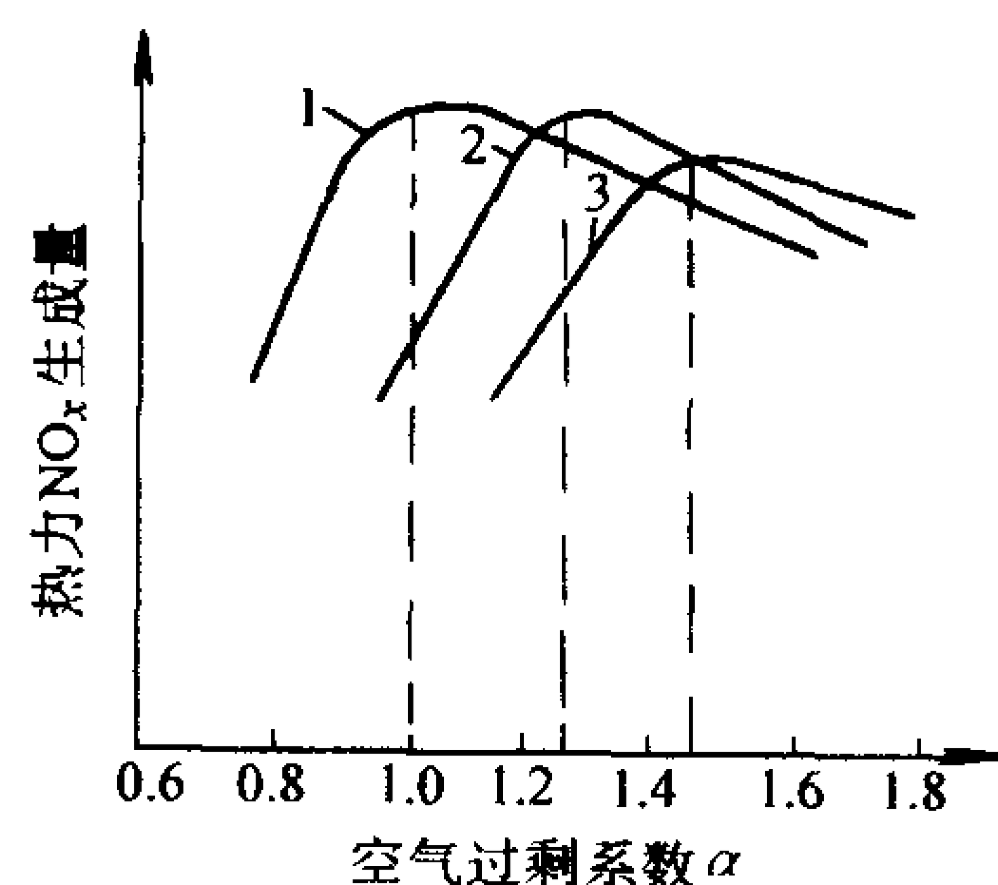


图 9-2　过剩空气系数对热力 NO_x 生成量的影响

1—预混良好的火焰　2—扩散燃烧火焰　3—混合不良的扩散火焰

9.2.2.3　停留时间的影响

气体在高温区域的停留时间对热力 NO_x 生成的影响主要由于 NO_x 生成反应还没有达到化学平衡而造成的，图 9-3 是不同温度和不同停留时间时，NO_x 的

生成量与其化学平衡浓度的关系。从图中可以看出，气体在高温区停留时间增长或提高燃烧温度，NO_x 生成量迅速增加，达到其化学平衡浓度。

图 9-4 是热力 NO_x 浓度与过剩空气系数、停留时间的关系，从图中同样可以看出，在高温区停留时间越长，则热力 NO_x 浓度就越高。同一过剩空气系数下，热力 NO_x 浓度随着停留时间的增长而增大；当停留时间达到一定值后，停留时间的增加对 NO_x 浓度不再有影响。

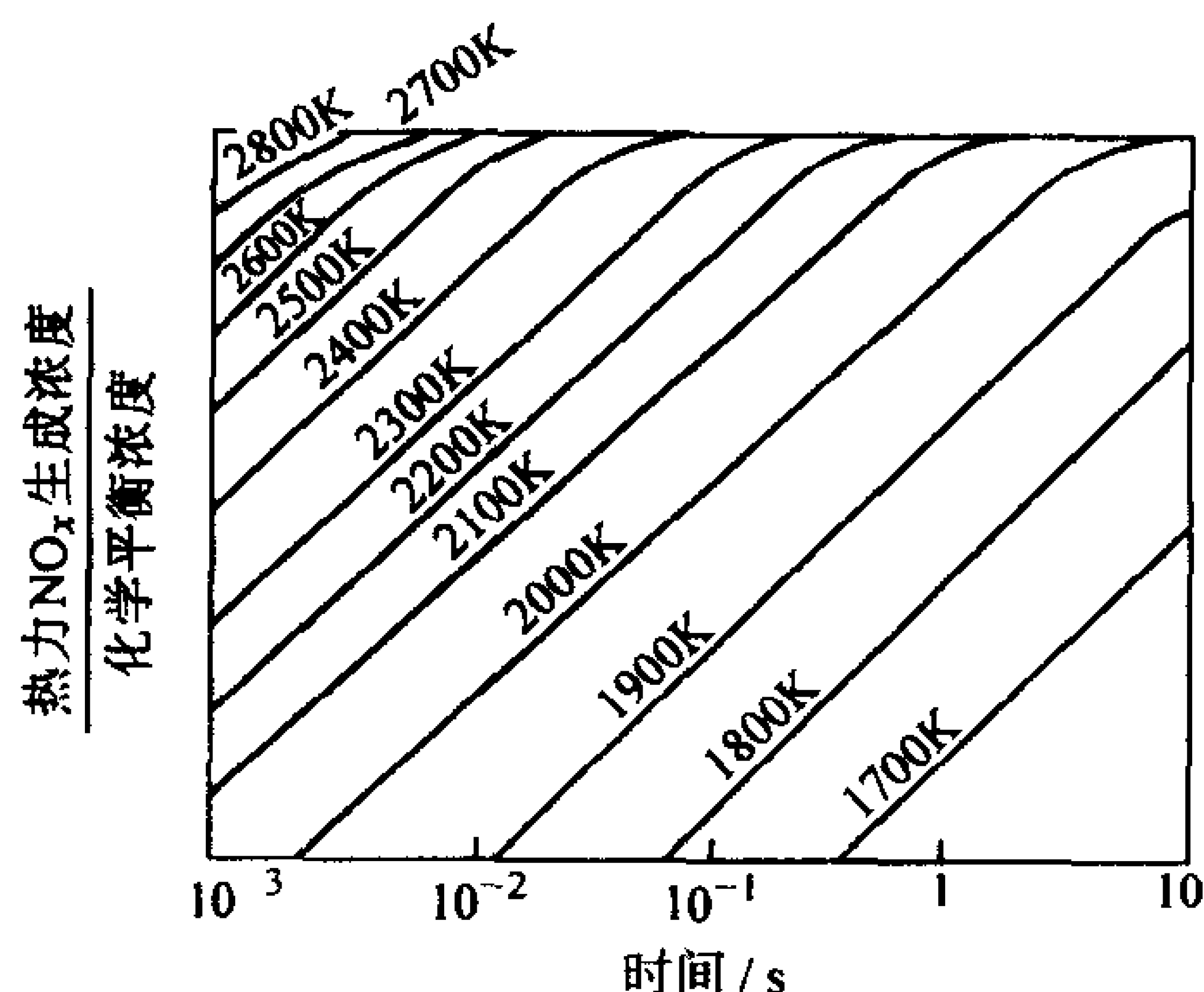


图 9-3 不同温度和停留时间下热力 NO_x 生成量与其化学平衡浓度的关系

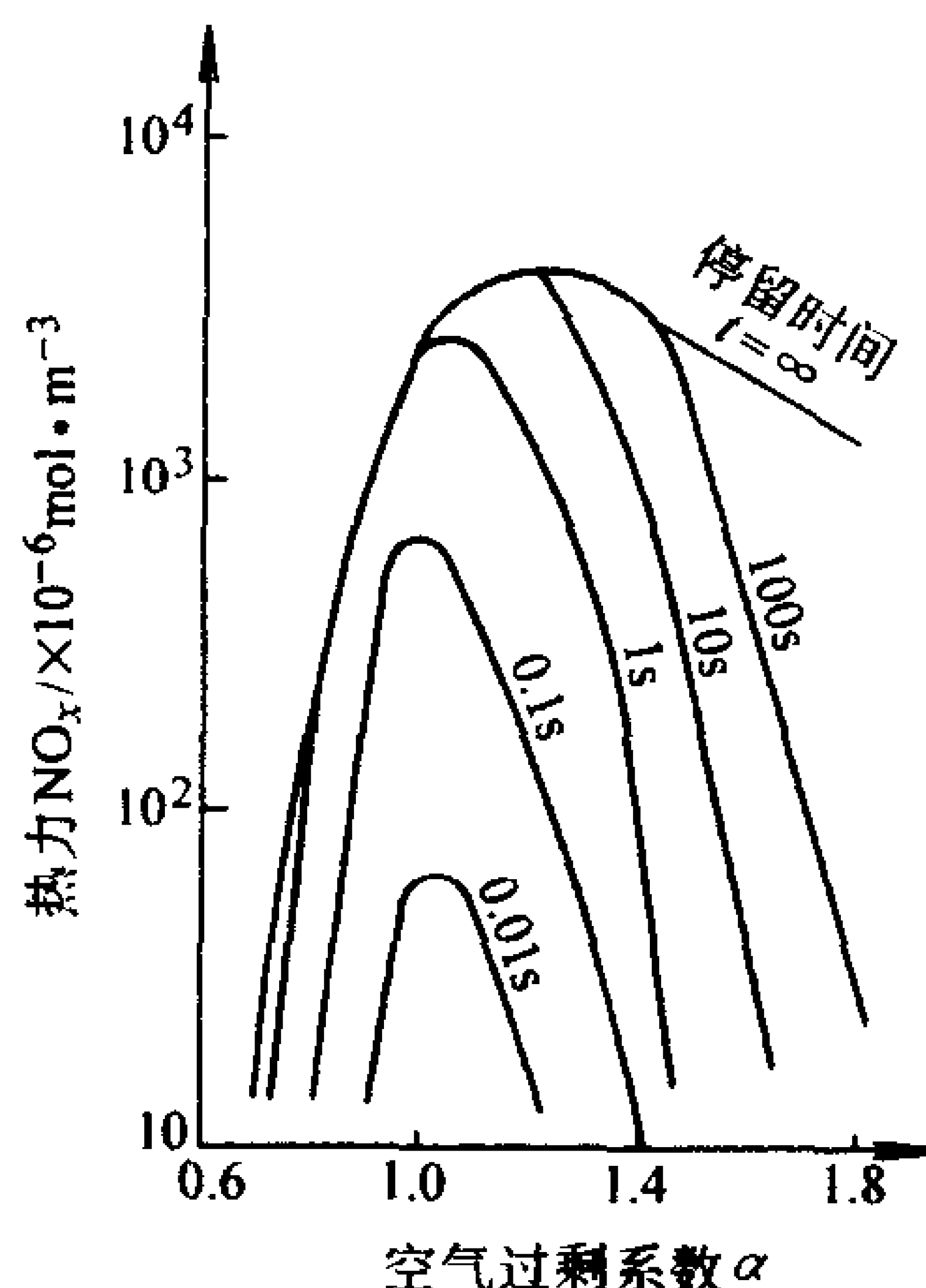


图 9-4 热力 NO_x 生成浓度与过剩空气系数和停留时间的关系

9.2.2.4 燃料种类的影响

燃料种类对 NO_x 生成的影响非常大，但对于热力 NO_x 其影响却不是很大，主要是通过影响燃料 NO_x 和快速 NO_x 来影响总的 NO_x 的生成。

对于含氮燃料，燃料 NO_x 的生成将在 9.4 节中介绍，对于烃类燃料由于有快速 NO_x 的生成，这将在 9.3 节中介绍，对液体和固体燃料分别在 9.5 节和 9.6 节介绍。

9.2.2.5 其他影响因素

压力对热力 NO_x 的影响可由式（9-12）中看出，热力 NO_x 的生成速率与压力的 1.5 次方成正比。

研究表明，湍流对热力 NO_x 生成量的直接影响不大，但有一定间接的影响。因为湍流状况的改变，使燃烧速率和燃气的放热状况也随之改变，故燃气的温度与压力的时间历程不同。这样，湍流会因燃气温度和压力的时间历程的改变而对 NO_x 的生成产生影响，这是 NO_x 的生成与温度、压力的关系。目前，湍流强度对 NO_x 生成的影响的研究甚少，需进一步的探索。

9.3　快速 NO_x 的生成

9.3.1　快速 NO_x 生成机理

快速 NO_x 的生成机理目前尚有争议，其基本的现象是碳氢系燃料在 $\alpha<1$ 的情况下，在火焰面内急剧生成大量的 NO_x，而 CO/空气、H_2/空气、（CO + H_2）/空气预混火焰却没有这种现象。对于 $\alpha>1$ 的情况，即使是碳氢化合物，NO_x 生成速度也可用前述的热力 NO_x 生成速度描述。

有人认为热力 NO_x 和快速 NO_x 都是由空气中的氮在高温下氧化而成，故把这两种途径生成的 NO_x 统称为热力 NO_x，而把式（9-3）、式（9-4）反应生成的 NO_x 称为狭义的热力 NO_x。

有人认为快速 NO_x 可用扩大的捷里道维奇机理来解释。但由于氧离解反应不是平衡态，在过剩空气系数 $\alpha=1$ 附近是平衡值的 10 倍左右。因此弗尼莫尔（Fenimore）等人认为不能用扩大的捷尔道维奇机理说明，并提出快速 NO_x 的生成机理与燃料 NO_x 的生成机理类同，HCN 是快速 NO_x 生成的重要中间产物。

弗尼莫尔等研究了减压甲烷火焰内 HCN 等浓度和温度的变化规律（图 9-5）。从图中可以看出，随着燃烧温度的上升，首先出现 HCN，并且在火焰面内达到最大值，然后再下降。在 HCN 浓度降低的同时，NO_x 浓度急剧上升。因此，弗尼莫尔等认为，快速 NO_x 的生成机理与热力 NO_x 不同，是碳氢化合物燃烧分解生成 CH、CH_2 和 C_2 等基团，并破坏了空气中 N_2 分子键。其反应式如下：



$$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N \tag{9-14}$$



$$CH_2 + N_2 \rightleftharpoons HCN + NH \tag{9-15}$$

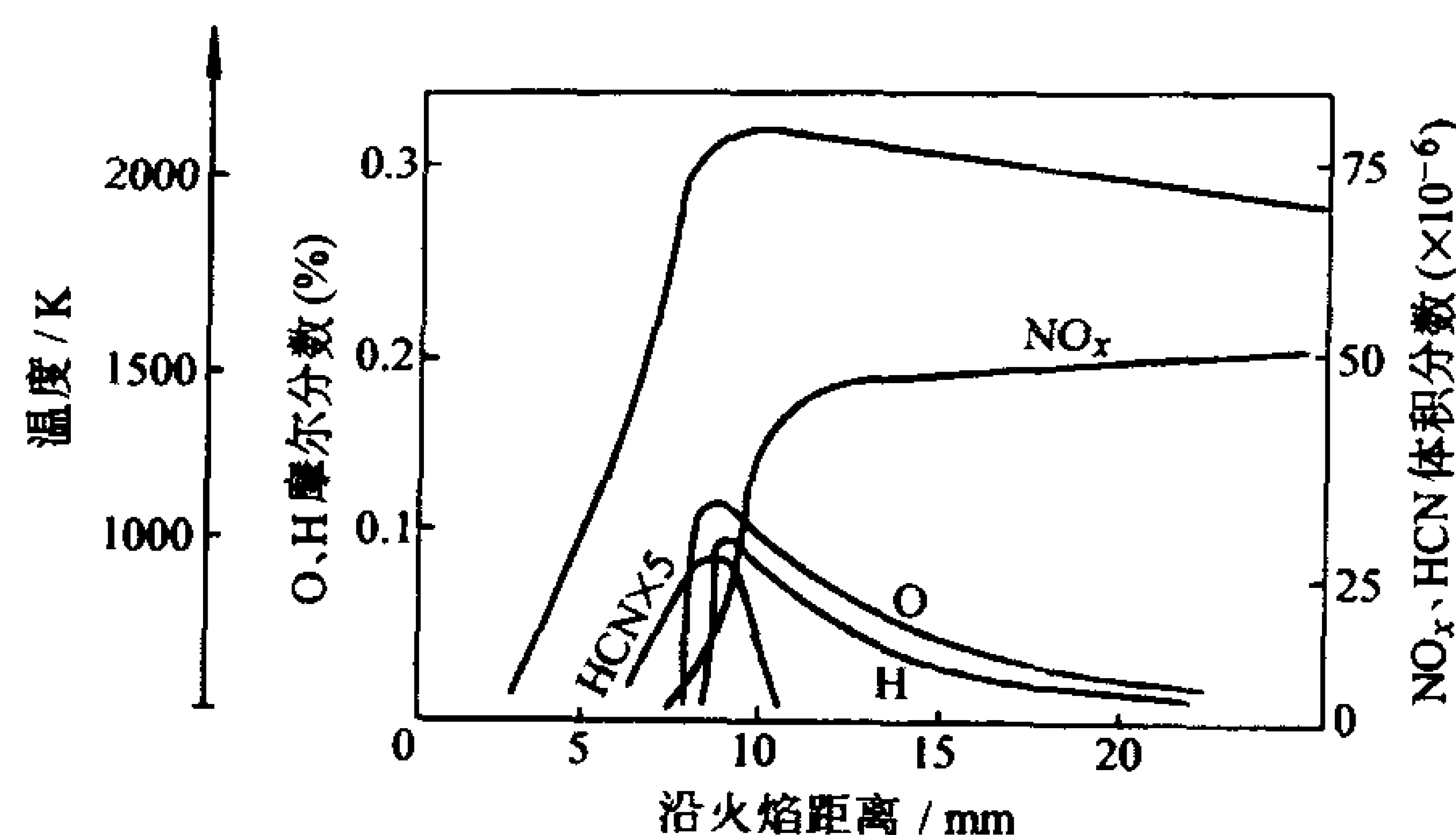


图 9-5　减压甲烷火焰内的温度及气体成分分布



$$C_2 + N_2 \rightleftharpoons 2CN \quad (9\text{-}16)$$

上述反应的活化能很小，故反应速度很快。同时，火焰中生成大量的O、OH等原子基团，它们与上述反应的中间产物HCN、NH、N等反应生成NO，其反应式如下：



$$HCN + OH \rightleftharpoons CN + H_2O \quad (9\text{-}17)$$



$$CN + O_2 \rightleftharpoons CO + NO \quad (9\text{-}18)$$



$$CN + O \rightleftharpoons CO + N \quad (9\text{-}19)$$



$$NH + OH \rightleftharpoons N + H_2O \quad (9\text{-}20)$$



$$NH + O \rightleftharpoons NO + H \quad (9\text{-}21)$$



$$N + OH \rightleftharpoons NO + H \quad (9\text{-}22)$$



$$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O \quad (9\text{-}23)$$

9.3.2 影响快速 NO_x 生成的几个因素

9.3.2.1 燃料种类对快速 NO_x 生成的影响

燃料的种类对快速 NO_x 生成的影响是很大的，如图9-6所示。从图中可以看出，综合考虑了碳氢系燃料火焰和 CO/H_2 火焰对快速 NO_x 生成的影响。CO/H_2 火焰呈现出与烃类火焰不同的倾向，当 $\alpha<1$ 时，快速 NO_x 生成量随着 α 的增大而增大。即使存在着C和H，如果不是烃类燃料，所生成的NO的数量是极少的。研究表明，若用扩大的捷里道维奇机理去解释这种瞬时的 NO_x 生成机理，则需氧原子浓度应达到平衡浓度的400倍左右，而这是不可能的。对烃类燃料，必须考虑快速 NO_x 的生成。$\alpha>1$ 时，与烃类燃料的情况相同，此时 NO_x 主要在火焰带的后端生成，其生成速度可根据扩大的捷里道维奇原理加以说明，即可以认为此时生成的是热力 NO_x。

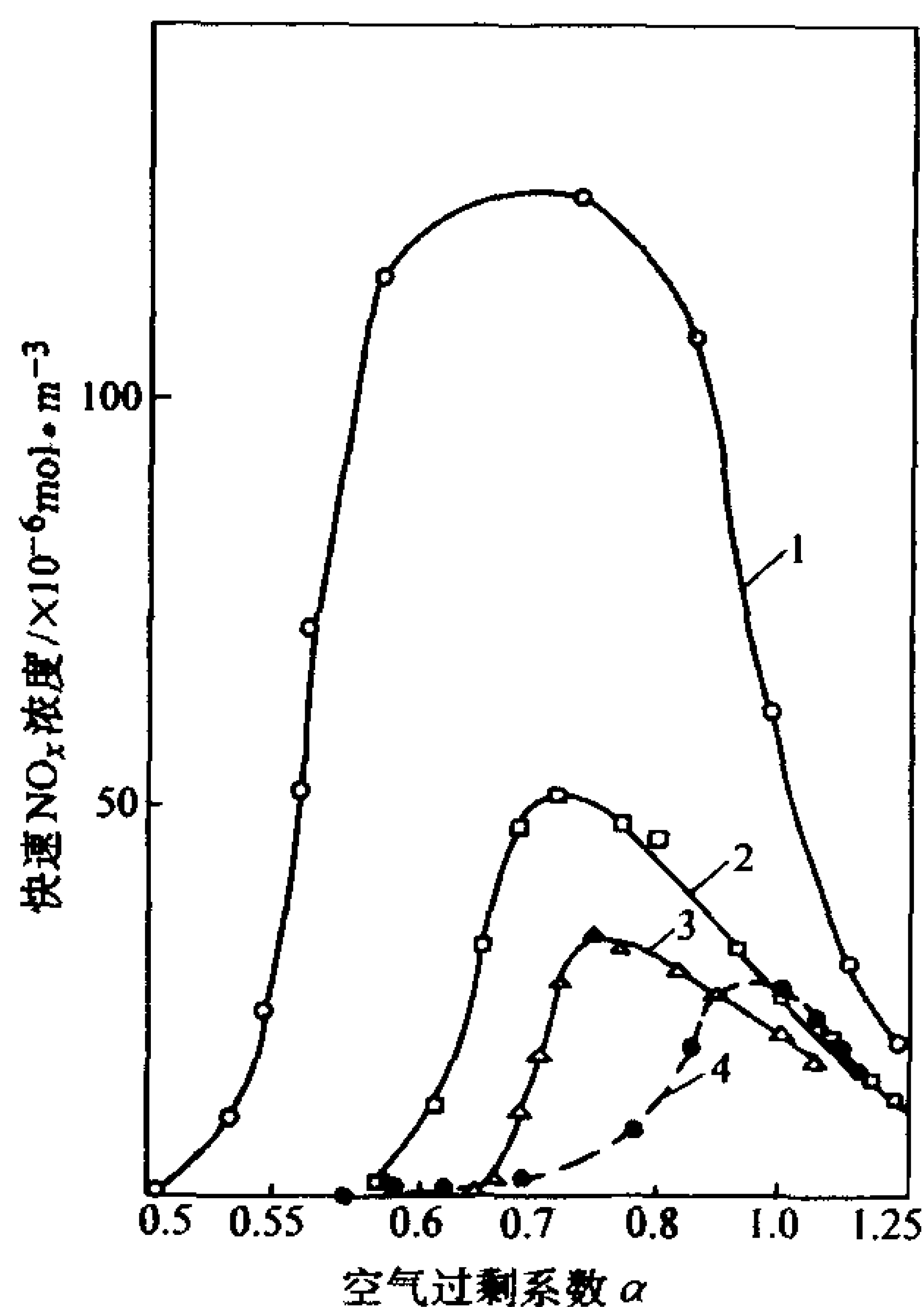


图9-6 燃料性质对快速 NO_x 生成的影响
1—乙炔，0.7ms 2—乙烯，0.7ms
3—丙烷，1ms 4—CO/H_2，1ms

燃料可分成含氮燃料、碳氢类燃料和非碳氢类燃料。对于含氮燃料除考虑热力 NO_x 外，还需考虑燃料 NO_x 的生成（见9.4节）。对于碳氢类燃料应考虑快速 NO_x 的生成。对于非碳氢类燃料则仅考虑热力 NO_x 即可。

9.3.2.2　过剩空气系数对快速 NO_x 生成的影响

从快速 NO_x 生成机理就可以知道，过剩空气系数对快速 NO_x 的生成有很大的影响。如图 9-7 所示，采用 C_3H_8/O_2 预混火焰，常压下燃烧，保持火焰最高温度为(2119 ± 5)K。图中给出了过剩空气系数对 NO_x 生成的影响情况，同时给出了快速 NO_x 浓度变化曲线(曲线 1)、火焰带后端 NO_x 浓度的最大值变化曲线(曲线 2)以及与火焰最高温度相对应的 NO_x 平衡浓度变化曲线（曲线 3）。根据 NO_x 的生成动态和与过剩空气系数的关系，可以把过剩空气系数 α 的影响分成三个区域，第一个区域 $\alpha \geqslant 1$，基本上不生成快速 NO_x，大部分 NO_x 都是在火焰带的后端生成的；第二个区域 $0.7 \leqslant \alpha \leqslant 1$，有相当数量的快速 NO_x 生成，但还未达到与火焰最高温度相对应的 NO_x 平衡浓度，NO_x 在火焰带后端的高温区域内生成；第三个区域 $\alpha < 0.7$，快速 NO_x 的生成浓度与火焰最高温度时的平衡浓度大致相等，在火焰带的后方，已经几乎看不到 NO_x 的生成。在第三个区域里，由于随着 α 的减少而使平衡浓度减少，故快速 NO_x 的生成量也减少。因此，快速 NO_x 生成量的最大值，在 $\alpha = 0.7$ 附近达到。

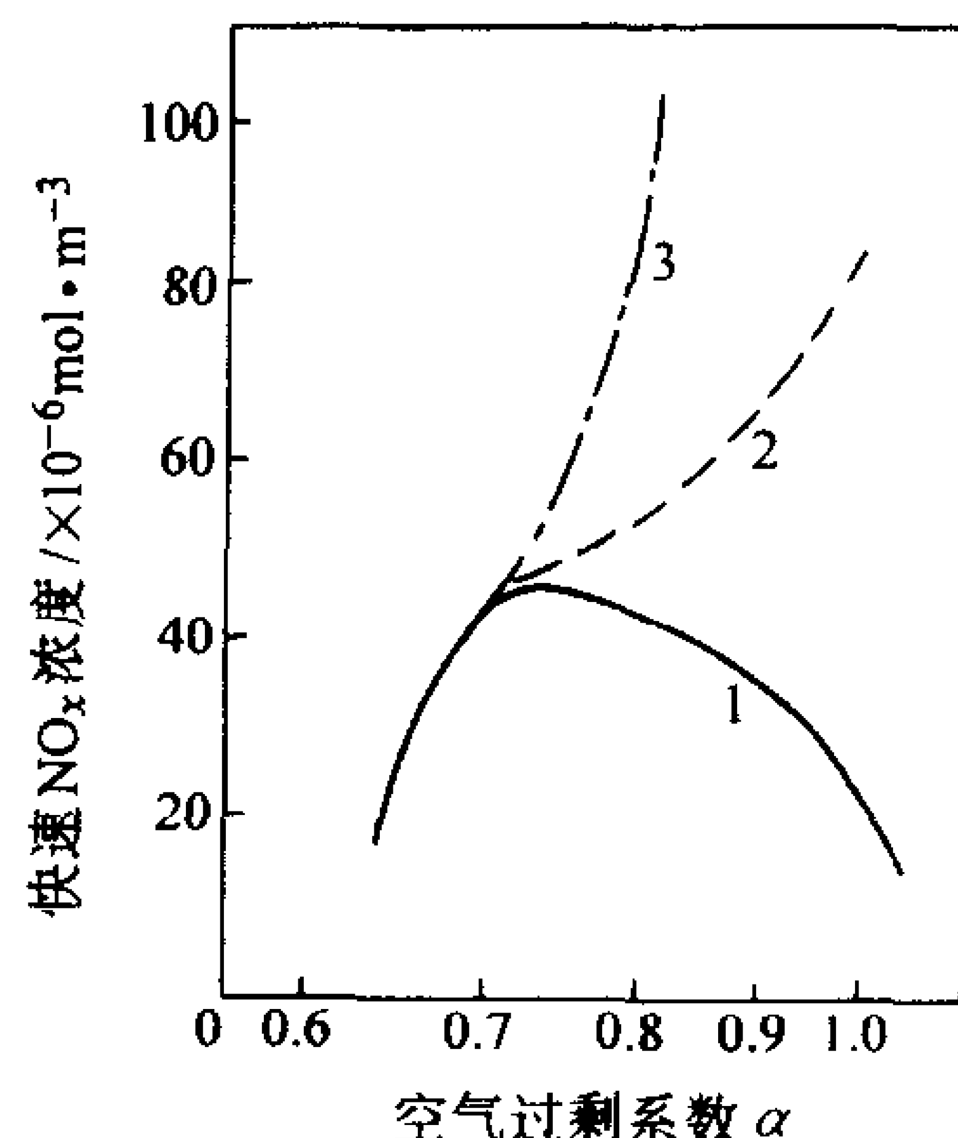


图 9-7　过剩空气系数对 C_3H_8/O_2 + 空气火焰的影响
1—快速 NO_x 浓度变化曲线　2—火焰面内 NO_x 浓度最大值变化曲线　3—火焰最高温度对应的 NO_x 平衡浓度变化曲线
注：图中 T_{max} = (2119 ± 5) K

上述数据是对 C_3H_8/O_2 + 空气火焰而言的，对一般情况这个具体的 α 值不一定是 0.7，但在任何温度下，快速 NO_x 的生成量在某一过剩空气系数时有一个最大值。对于这种倾向，在许多种预混火焰中都是相同的。其原因在于，当 α 进一步下降后，虽然增加了碳氢化合物的浓度，提高了反应速度，增加了中间氮化合物的生成量，使快速 NO_x 生成量向增加方向发展；但同时，氧浓度减少，有利于 HCN 向 N_2 转变，而使快速 NO_x 生成量又向减少方向发展。

9.3.2.3　温度对快速 NO_x 生成的影响

热力 NO_x 的生成受温度的影响是很大的，但快速 NO_x 的生成受温度的影响不是很大。只要达到一定温度，快速 NO_x 的生成主要决定于过剩空气量。图 9-8 是对 C_3H_8/空气火焰进行的试验，从图中可以看出在试验段温度下快速 NO_x 受温度的影响不大。

9.3.2.4　压力对快速 NO_x 生成的影响

弗尼莫尔等研究了压力对快速 NO_x 生成的影响，试验结果示于图 9-9。由于

试验时难以完全区分是生成快速 NO_x 还是热力 NO_x，并且火焰温度并不一定能够保持不变，图中给出的只是一个大致的趋势，很难说完全是压力的影响。从图中还是可以看出压力增大快速 NO_x 略有增大，而且在 $\alpha>0.7$ 的区域内，α 增大，快速 NO_x 下降的趋势变缓，但快速 NO_x 的最大值位置都没有变化。

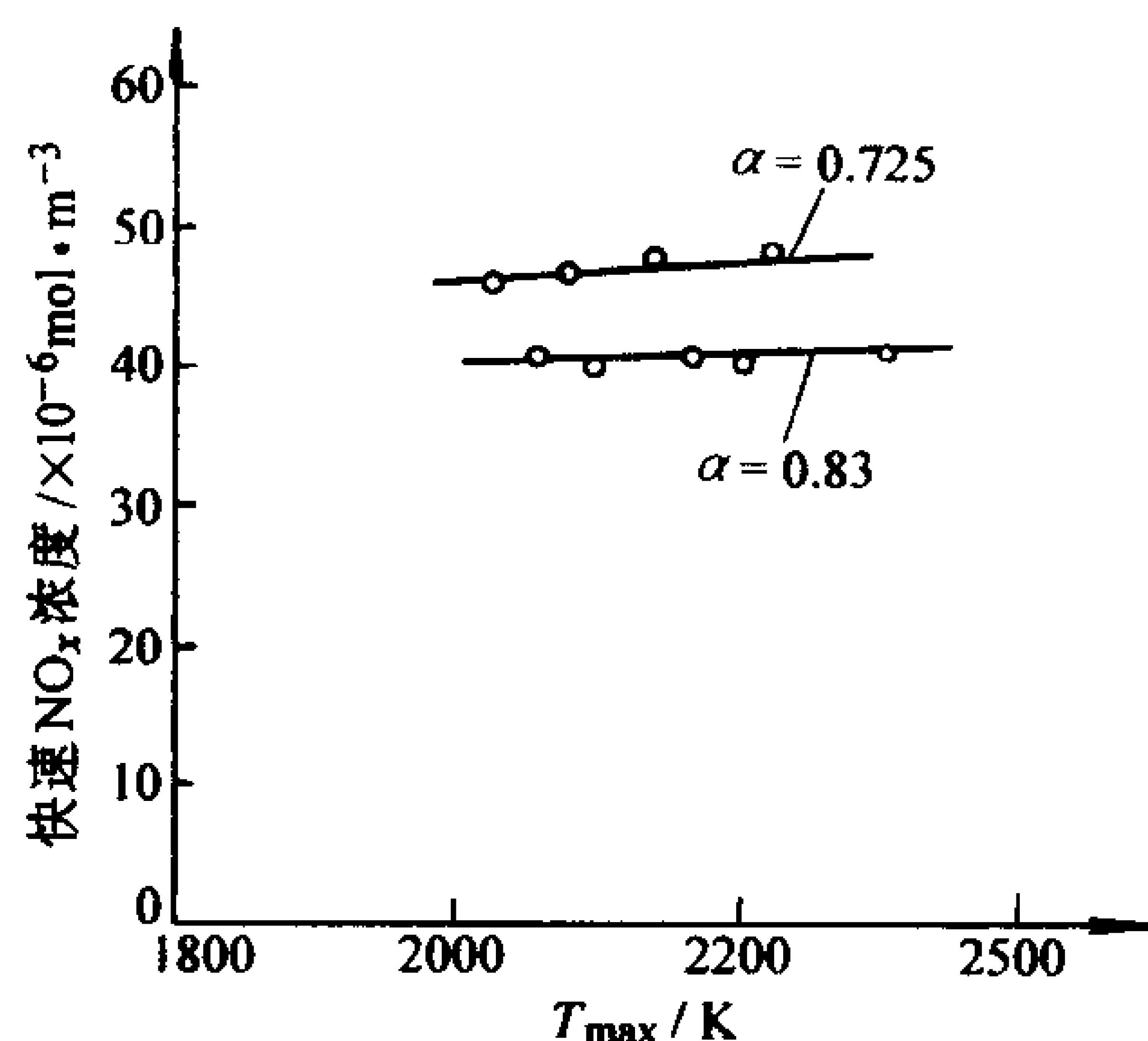


图 9-8　温度对快速 NO_x 生成的影响

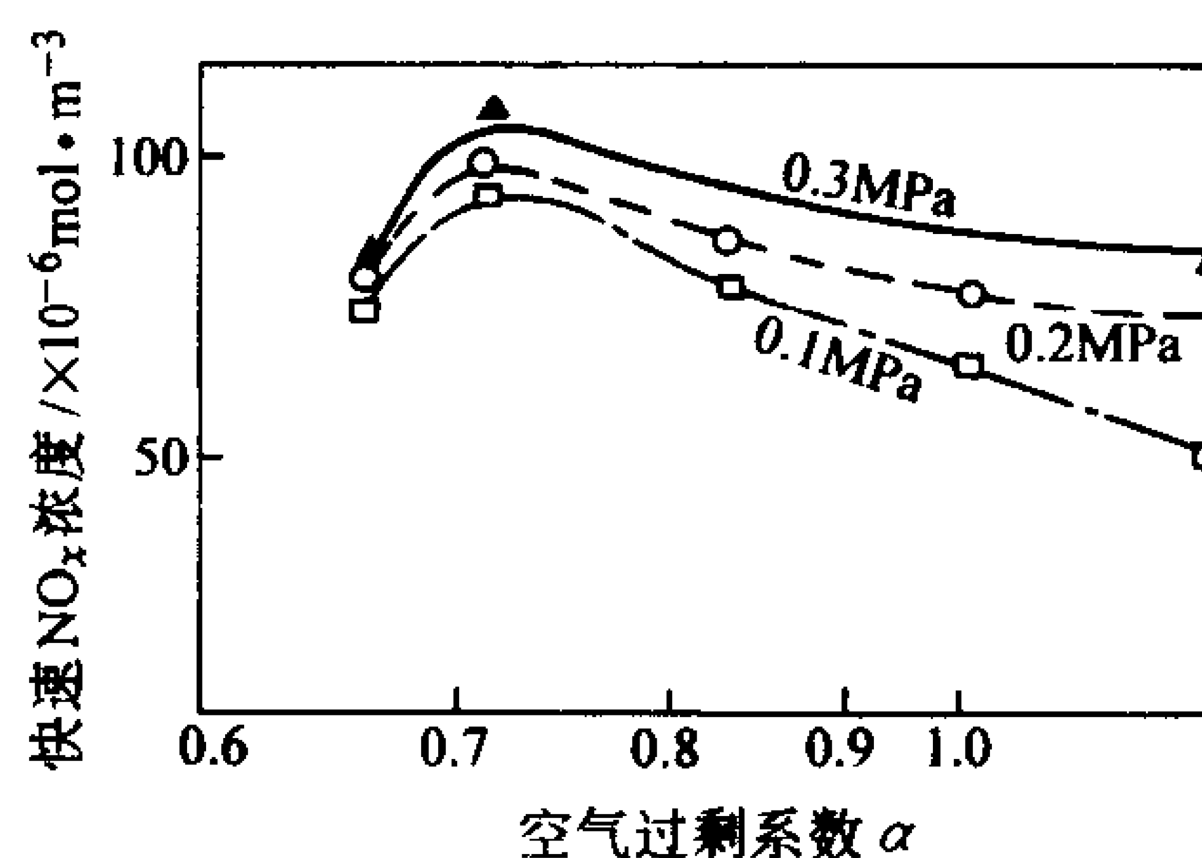


图 9-9　压力对快速 NO_x 生成的影响

9.3.2.5　湍流脉动对快速 NO_x 生成的影响

湍流脉动对快速 NO_x 影响研究的文献报道不是很多，西莫森（Simoson）等研究了湍流火焰中的快速 NO_x 生成特性。一般可以这样认为，火焰带附近的快速 NO_x 浓度会因湍流强度的增加而加大。其原因是，已燃的循环气体与未燃气体之间有热交换，且在反应带附近，由于未燃气体和已燃气体快速混合，使 O、OH 原子团的浓度超过平衡浓度的机会增加。实际测量也表明，加快预混合气的流入速度以提高混合速度，可测得 O、OH 原子团的浓度也增加。这样可以推断 O、OH 原子团浓度将因未燃气体和已燃气体的快速混合而增加，从而使快速 NO_x 增加。但湍流强度对快速 NO_x 生成量的直接影响与前述的过剩空气量、燃料种类的影响相比，在多数情况下处于次要的地位。湍流强度对快速 NO_x 生成的影响尚有待进一步深入的研究。

有关快速 NO_x 的生成，采用弗尼莫尔提出的规律是比较合适的，一般可以认为：

1）快速 NO_x 只有在碳氢燃料燃烧时，且富燃料的情况下，即碳氢化合物 CH 较多、氧浓度相对较低时才发生。因此，在燃煤炉和内燃机中，其意义很小，一般快速 NO_x 生成在 5%（体积分数）以下。它的生成速度快，就在火焰面上形成。

2）快速 NO_x 的生成机理与热力 NO_x 不同，而与燃料 NO_x 生成机理非常相

近。快速 NO_x 的生成实际上与温度的关系不大。

3）要降低快速 NO_x 的生成量，只要供给足够的氧气，阻止式（9-14）～式（9-16）的反应，以减少中间产物 HCN、NH_i 等即可。

9.4 燃料 NO_x 的生成

9.4.1 燃料 NO_x 的生成途径

燃料氮形成的 NO_x 占流化床燃烧方式 NO_x 总排放的 95%（体积分数）以上，对其他燃烧方式也占很大的比例。无论是挥发分燃烧还是焦炭燃烧都形成了大量的 NO_x，燃烧过程中燃料氮平衡关系可用图 9-10 表示。

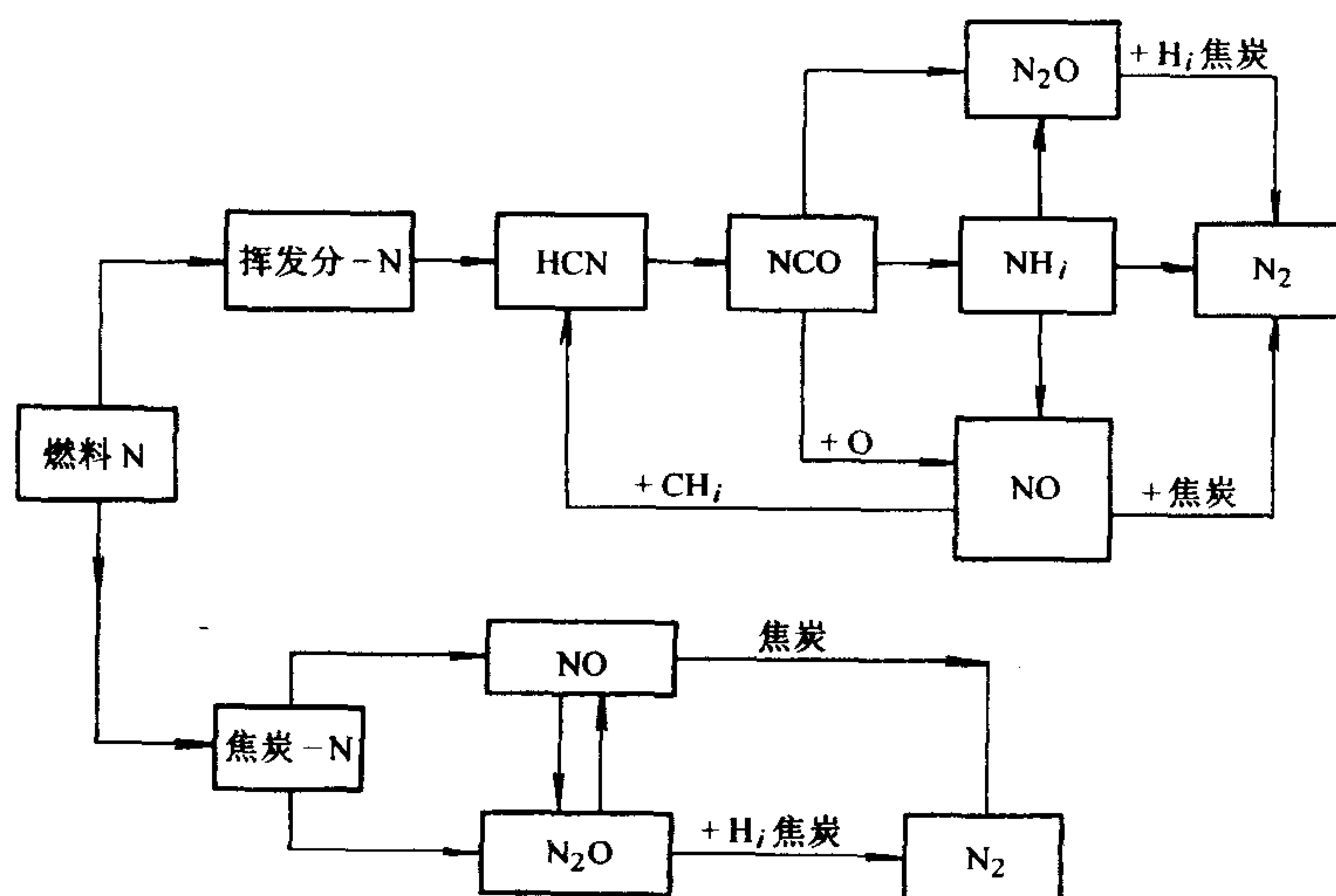


图 9-10 燃料氮平衡简图

上述反应中的反应动力学参数可参见附录 D。从图中可以看出 HCN 是由燃料氮与碳氢化合物分解的中间生成物快速反应生成的，NH_2 的一部分转化为 HCN，HCN 的分解按 HCN→NCO→NH 的路线进行。如果在着火阶段供氧不足，则燃料中的氮大部分在燃料过浓区域分解，生成 HCN 和 NH_i 等中间生成物，然后进一步转换为 N_2 和 NO_x。

采用燃料氮转化的计算模型的计算结果表明，挥发分中的氮约有 90% 转化为 NO_x。但由于还原作用，实际排放时所占的转化率仅为燃料氮的 16.5%，而焦炭中氮则占 9.9%，合计向 NO_x 转化率为 26.4%，这些模型的共同缺点是没有考虑涉及 N_2O 的反应通道，其计算结果只能定性地与实际过程符合。

9.4.2 温度对燃料 NO_x 生成的影响

李绚天等在一卧式管状电炉内对薄层燃料中燃料氮的析出进行了研究，其试验结果如图 9-11 所示，试验所用的粒径为 0～110μm，与流化床试验台（d_p 为 1～2mm 或 4mm）的结果非常一致。同一温度下小颗粒燃烧时，NO_x 析出的延续时间较短（<3min）而粗颗粒则较长（约 6min）；而同一粒径下，温度越高，延续时间越短。因此可以认为，燃料 NO_x 的析出表现出与单颗粒燃烧相似的特点，即燃料 NO_x 的瞬时析出速度或析出浓度与燃烧速率或耗氧速度成正比。

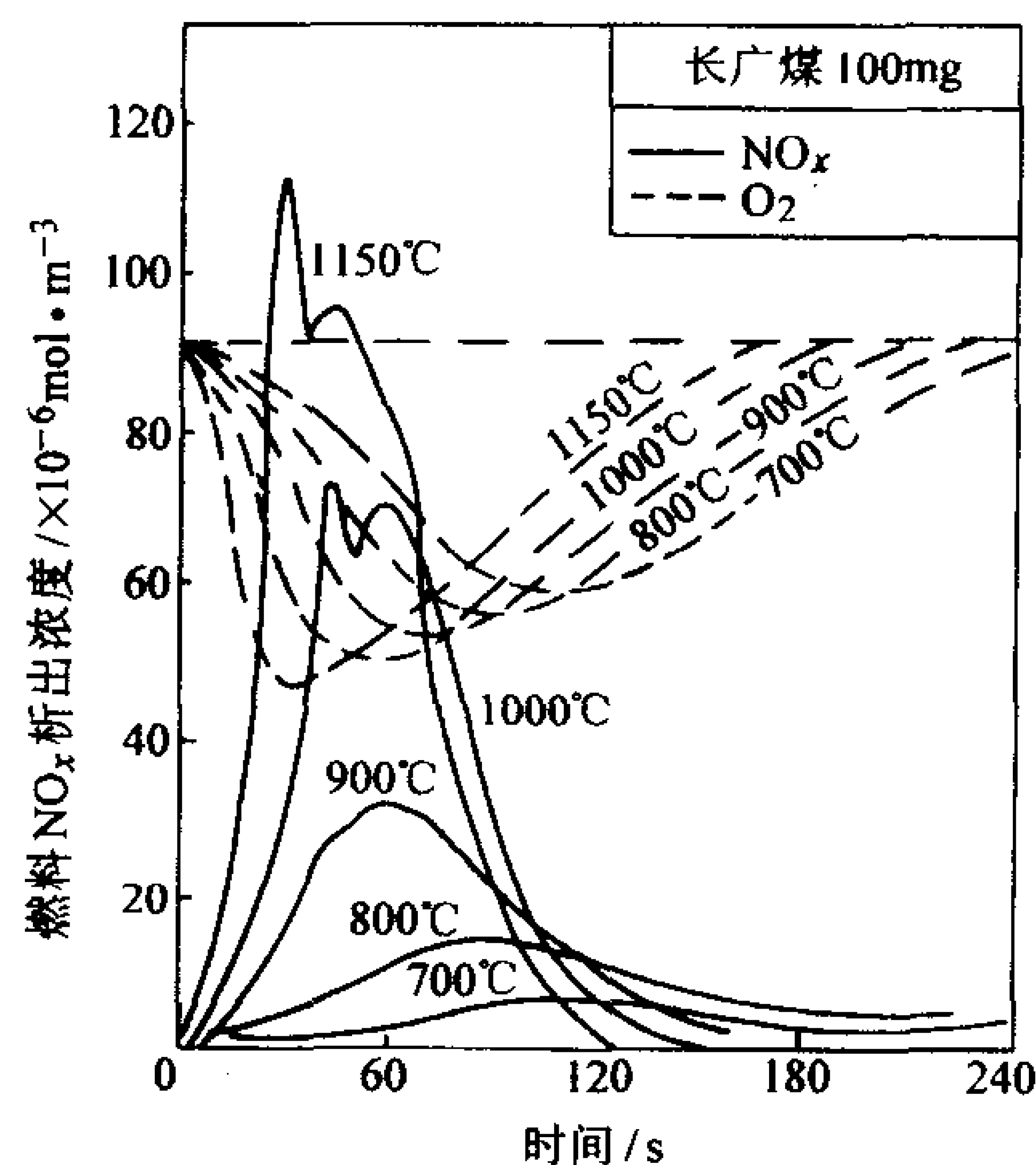


图 9-11 燃料氮的析出特性

从燃料 NO_x 的形成途径看，由于燃料氮通常是有机氮和低分子氮，燃烧时的杂环氮化物受热分解与挥发分一起析出。研究表明，当燃料氮与芳香环结合时，则析出时以 HCN 为主要中间产物；当燃料氮以胺的形式存在，则析出时以 NH_3 为主导中间形态，中间产物 HCN、NH_3 再通过复杂的均相反应形成 NO。残存在焦炭中的燃料氮则在焦炭燃烧时被氧化为 NO_x。燃料氮的转化率主要受温度、过剩空气系数和燃料含氮量的影响，一般在 10%～45%的范围内。

随着燃烧温度的升高，燃料氮转化率不断升高，但这主要发生在 700～800℃温区内，因为燃料 NO_x 既可通过均相反应，也可通过多相反应生成。燃烧温度较低时，绝大部分氮留在焦炭中，而温度很高时，70%～90%的氮以挥发分形式析出。岑可法等的研究表明，850℃时，70%以上的 NO_x 来自焦炭燃烧，而 1150℃时，这一比例降至约 50%，这与杜林（Tullin）等的结果一致。由于多相反应的限速机理在高温时可能向扩散控制方向转变，故温度超过 900℃后，燃料氮的转化率只有少量升高。

9.4.3 氧浓度对燃料 NO_x 生成的影响

图 9-12a 表明了燃料 NO_x 转化率与过剩空气系数的关系。随着过剩空气系数降低，燃料 NO_x 生成量一直降低，尤其当过剩空气系数 $\alpha<1.0$ 时，其生成量和转化率急剧降低；而 HCN 和 NH_3 转化率（实测的 HCN 和 NH_3 浓度与假设

燃料 N 全部转变为 HCN 或 NH_3 的浓度之比）则增加，见图 9-12b，图中点划线表示 NO + HCN + NH_3 的全转化率。由图可见，全转化率在过剩空气系数为 0.7 附近达到一极小值，表明这时的燃料 N 主要转变成 N_2。

在扩散燃烧火焰中，由于扩散混合不可能均匀，虽就整体来说，过剩空气系数大于 1.0，但火焰中心仍有还原性区域存在，那里的过剩空气系数低于 1.0，其转化率低，因而总的燃料 N 转化率较预混燃烧低。同时，由于上述原因，预混和扩散燃烧的燃料 NO_x 生成特性有所不同，它主要表现在 $\alpha < 1.0$ 时，预混燃烧的转化率为一常数。而扩散燃烧时，转化率随 α 的增大而变大。

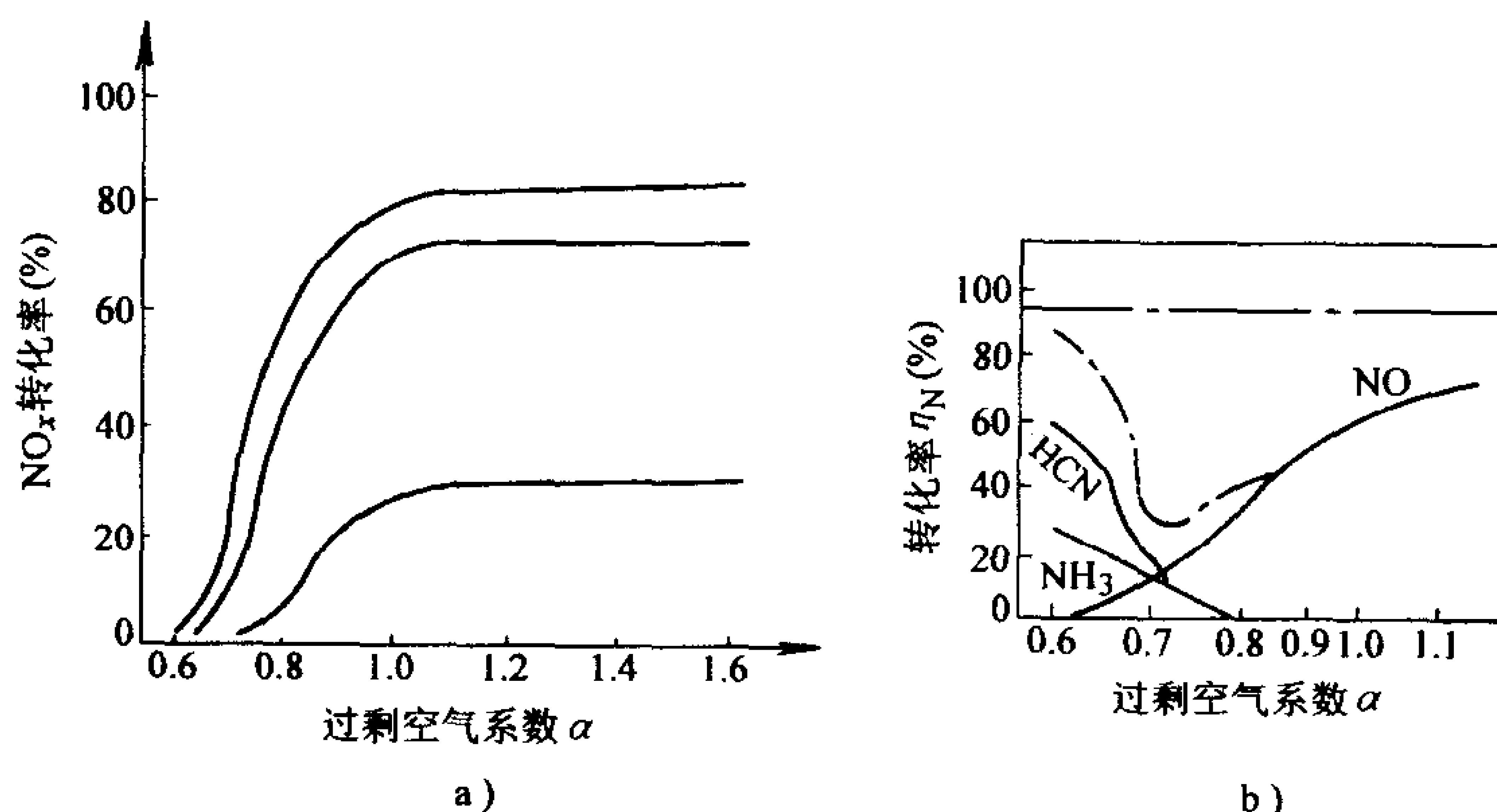


图 9-12　燃料 NO_x 与过剩空气系数的关系

研究还表明挥发分氮向 NO_x 的转化对当地氧浓度很敏感，通过造成区域还原性气氛，可以有效地降低 NO_x 生成量；而焦炭中的氮对氧浓度不敏感，因此，存在着一个不能用还原性气氛消除的 NO_x 的生成量的下限。

9.4.4　燃料性质对燃料 NO_x 生成的影响

燃料性质对氮氧化物排放的影响是非常重要的，这种影响是各种因素联合作用的结果，其体现方式也是多方面的，如总的 NO_x 排放量、燃料氮的转化率，对温度、脱硫剂、环境氧浓度的敏感性等。科林斯（Collings）等试图从燃料化学分析数据中找出其来源，表 9-2 示出了燃料性质对 NO_x-T 关系曲线的影响，尽管这里还存在许多不确定因素，但已能给出一个大致的趋势。

在各种影响因素中，只有 N 和 H 的影响比较确定一些，从表中可以看出，当 N 和 H 的含量增加时，NO_x-T 的截距及斜率均增大，而其他一些因素均是一增一减，下面对一些主要的影响因素进行讨论。

表 9-2 燃料性质对 NO_x-T 关系曲线形态的影响

1.	工业分析	符号	对截距的影响	对斜率的影响
	灰分	A	−	+
	水分	H_2O	+	−
	固定碳	FC	+	−
	挥发分	VM	−	+
	热值	KJ	+	−
2.	元素分析	符号	对截距的影响	对斜率的影响
	碳	C	− (?)	+
	氢	H	−	+ (?)
	氮	N	+	+
	氧	O	−	+
	硫	S	+ (?)	− (?)
3.	灰成分	符号	对截距的影响	对斜率的影响
	氧化镁	MgO	−	+ (?)
	氧化碳	CaO	−	+
	三氧化二铁	Fe_2O_3	?	+ (?)
4.	焦炭成分	符号	对截距的影响	对斜率的影响
	碳	Cc	+	−
	氢	Hc	+	+
	氮	Nc	+	−
	比表面积	SA	−	+
	焦炭与固定碳的物质的量比	Nc/Fc	−	+
5.	挥发分成分	符号	对截距的影响	对斜率的影响
	碳	Cv	− (?)	+
	氢	Hv	−	+ (?)
	氮	Nv	+	−
	挥发分氮/挥发分	Nv/VM	− (?)	+

9.4.4.1 燃料氮存在形式的影响

化石燃料中氮存在形式差别是很大的，而且这种存在形式的差异会影响燃料 NO_x 的形成。石油系燃料所含的氮化物中，有氮苯、氮萘、氮茂、氮茚和 9 氮杂芴等环状化合物，而煤炭中氮化物的构造尚无统一的说法，一般认为可以看成是复杂碳连接起来的多个环状结合体或锁状结合体。

化石燃料中的氮化物，其氮原子的结合力比氮气中的氮的结合力脆弱，故在燃烧过程中容易释放出氮 NH_i（$i=1, 2, 3$）、HCN 等化学成分，这些成分即

使在较低温度下亦容易生成 NO_x。

爱玛特（Amand）等指出，燃用褐煤、页岩、石油焦、烟煤和无烟煤时，燃料氮生成 NO 和 N_2O 的转化率是不同的。燃料氮的形态将揭示其原因，希尔吞纳（Hiltunen）认为，褐煤、页岩、木材等劣质燃料中胺是燃料氮的主要形态，故 NO_x 排放较多，而 N_2O 很少，与此相反，烟煤、无烟煤的 N_2O 排放则较高。从元素分析数据仍不能确定各种氮氧化物的生成特性，还必须就燃料氮的存在形态及各种形态所占的份额进行确定。

9.4.4.2　燃料氮含量的影响

燃料中氮的含量因燃料的种类和产地的不同而异，但其含量大致处于表 9-3 所示的范围中。

即使燃料中含氮量相同，但不同的氮存在形式，其生成 NO_x 的量可能会有差异，特别是在不同的燃烧形式下更是如此。但总体而言，燃料氮含量越高，则 NO_x 排放量越高（图 9-13）。

表 9-3　不同种类燃料的含氮量

燃料种类	含氮量（质量分数）
原　油	0.09～0.22
重　油	0.05～0.4
柴　油	0.002～0.03
煤　油	0.0001～0.0005
煤　炭	0.2～3.4

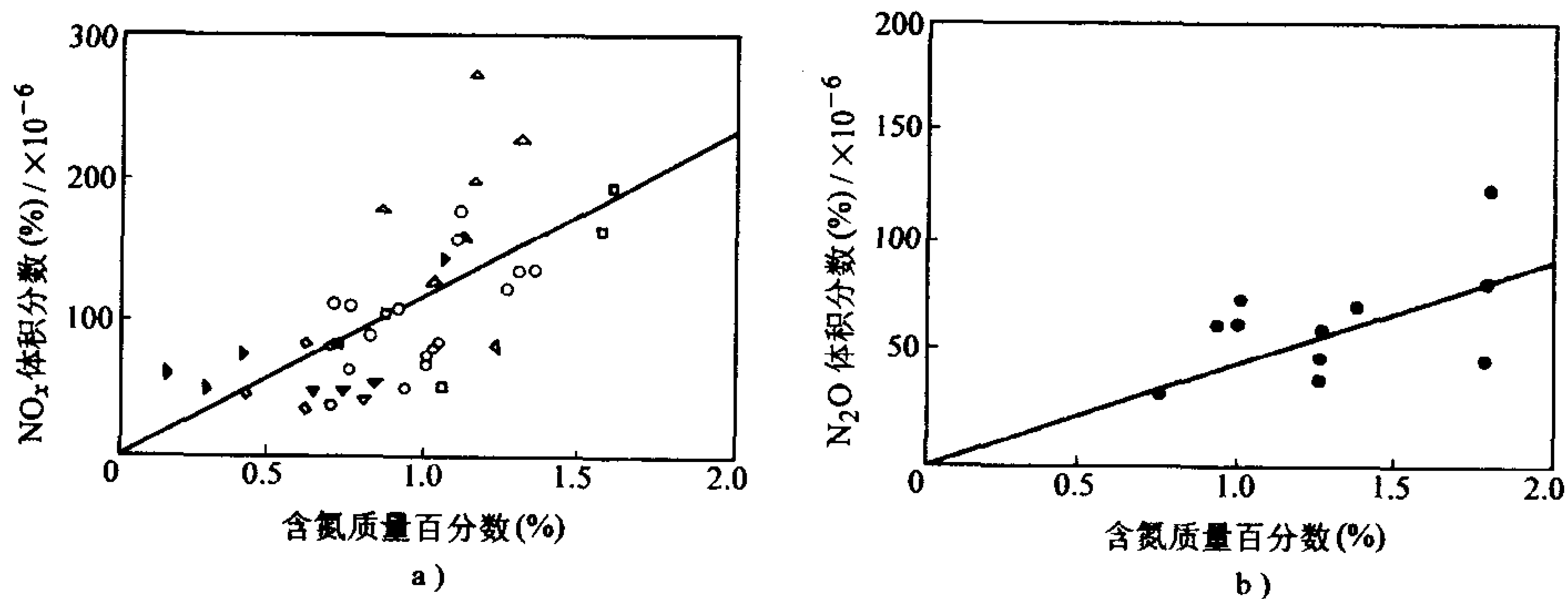


图 9-13　NO_x 和 N_2O 排放与燃料含氮量的关系

（850℃，$\alpha=1.2\sim1.5$）

即使是同一种燃料氮结构，燃料氮向 NO_x 转化量亦是不同的。图 9-14 给出了 CH_4 和空气的预混平面火焰中添加 NH_3，以模拟燃料氮对 NO_x 生成的影响。

由图可知，当 $\alpha=1.3$ 时，NO_x 生成量随燃料含氮量的增加而增加。但是转

变率 η_N 则是下降的。η_N 下降的原因是，当燃料含氮量增加时，燃料氮及 NH_3 的分解产物 NH_2、NH 等与 NO_x 的反应也加强，将已生成的 NO_x 又还原成 N_2，转变率 η_N 减小。而对于 $\alpha=0.8$ 的燃料过量情况，氧气含量减少，即含氧化合物减少。因此，当燃料含氮量增加时，NO_x 生成量不再增加，呈现饱和现象，因而转化率 η_N 降低。

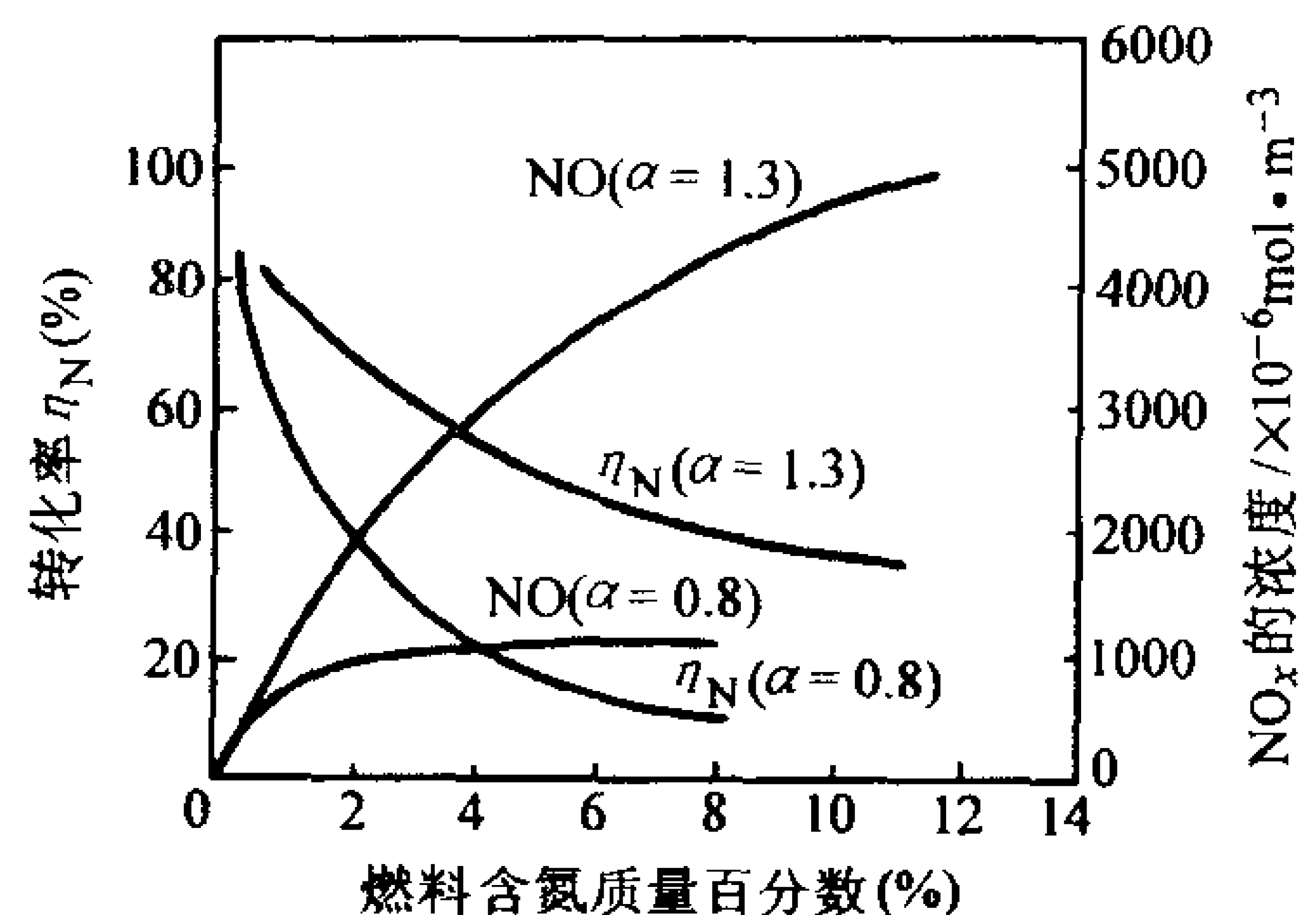


图 9-14 燃料氮对 NO_x 的影响
(CH_4+NH_3+空气)

当然上述结果仅表示一种趋势，其定量值并不是一种普适的结果。但有一点是肯定的，即燃料含氮量越高，NO_x 的排放量亦越高，而此时转化率是下降的。

9.4.4.3 燃料含氧量的影响

燃料 NO_x 中氧的来源按照是燃料携有、还是由燃烧空气提供，可分内外两种，进一步实验还发现，内部氧也可分为两个来源，即燃料内部结合的氧和表面吸附氧。前者对某燃料来说是给定的，后者则与粒度有关，即与燃料的比表面积成正比。

李绚天等曾对 0 至 80%（体积分数）氧含量范围的 NO_x 生成量进行了试验，其实验结果见图 9-15，图中阴影部分表示吸附氧的贡献。实验发现，试样在管式电炉的低温区预热（45s～1min）与否，使低氧含量条件下 NO 生成量的显著差异。若无预热，在载氧含量低于 5%（体积分数）之后，NO 下降的势头减缓，而预热（解吸）之后，曲线中保持了预期的下降趋势，尽管 NO 不会由于化学结合氧的作用降至 0。这种差异从很大程度上来自颗粒吸附氧的影响。考虑到系统误差，吸附氧所带来的 NO_x 在燃料粒径为 0～0.1mm 时约占总 NO_x 生成量的 20%～30% 左右，随着粒度进一步下降，这一份额还将继续增加。

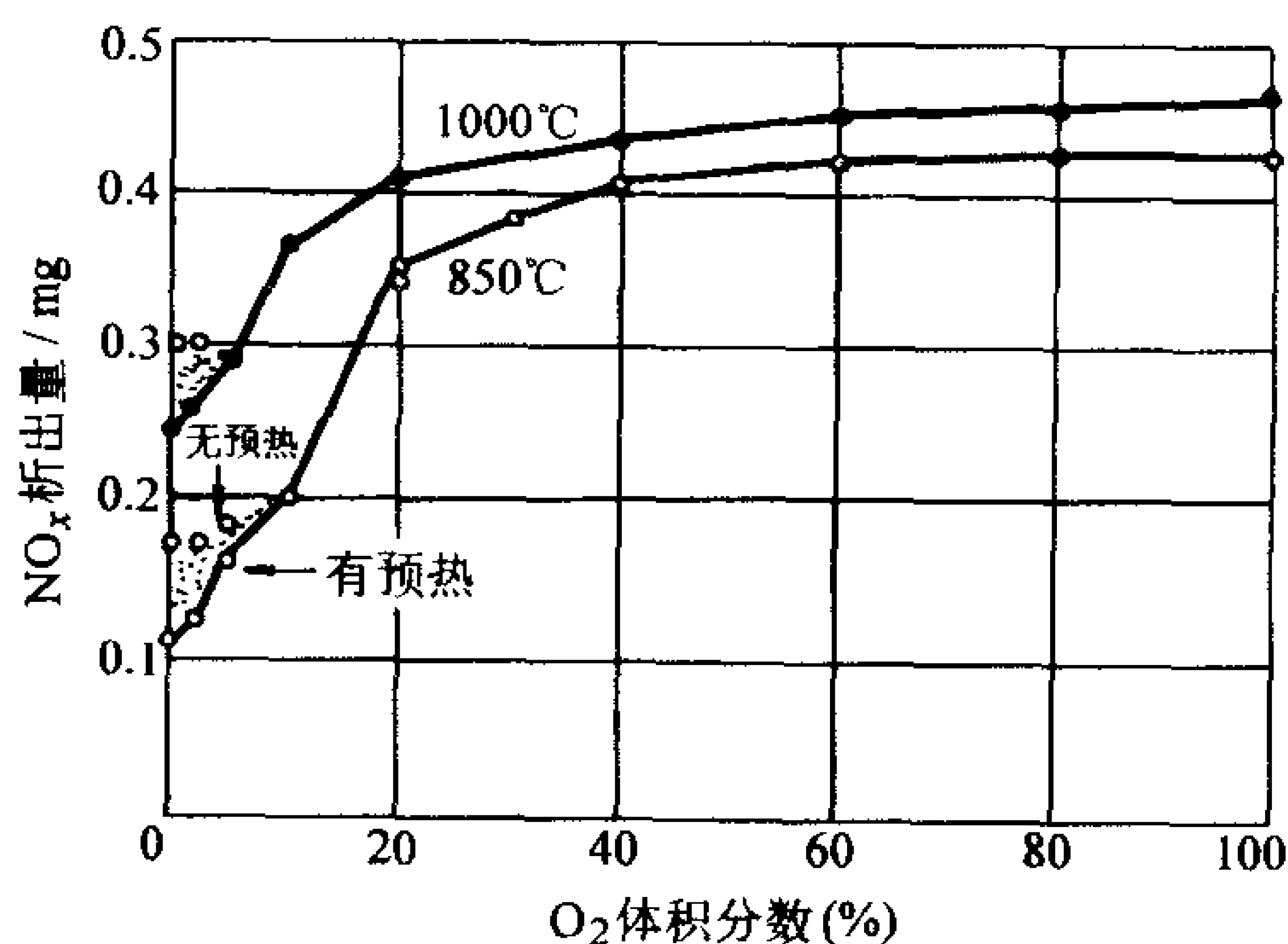


图 9-15 氧含量对 NO_x 生成的影响

从图中还可以发现，除去吸附氧的影响后，燃料氮生成 NO_x 在外界氧含量较低时与燃料本身的所携带的氧量有关。

9.4.4.4　煤中挥发分含量及挥发分中的元素的影响

以挥发分含量作为标准衡量燃料氮向 NO 和 N_2O 的最终转化率在目前是一种较常见的方法，它比以劣质煤和优质煤的简单区分显然要合理。但就现有数据看，由于挥发分含量没有包含焦炭的特性，尤其是焦炭的比表面积等活性参数，因此不能预计焦炭对 NO 和 N_2O 的还原特性。而流化床内的残焦对 NO_x 的还原十分有利，残焦浓度对 N_2O 排放的影响就小得多，至少在焦炭分解 NO_x 的过程中不会生成较多的 N_2O。这样，用挥发分含量来预测 N_2O 排放的适用性优于对 NO 排放的情形。爱玛特和希尔吞纳等比较了各种煤燃烧的 NO 和 N_2O 排放的次序（以燃料氮的转化率从高到低为序），发现这样一种不太规则的顺序：

对 NO：褐煤＞烟煤＞石油焦

对 N_2O：石油焦＞无烟煤、贫煤＞烟煤＞褐煤＞木材

煤，尤其是其挥发分中的各种元素（物质的量）比（如 O/N 比、H/C 比）等对了解这一问题也有所帮助。研究表明，煤中 O/N 比越大，则 NO_x 排放越多，且对外部氧含量越不敏感，O/N 比越高，则 N_2O 排放量越低。这可能是因反应 $N_2O+O \rightarrow 2NO$ 和 $N_2O+O \rightarrow N_2+O_2$ 所致，对煤的分析可以看到，褐煤和烟煤中 O/N 比一般高于无烟煤和贫煤，故前者的 N_2O 排放低于后者。研究还表明，H/C 比较高的煤 NO 排放较高而 N_2O 排放较低，这与上述分析也是一致的，由于这里 C 指煤中全部碳含量，故 H/C 比实际上也反映了挥发分的总含量，S/N 比也可能会影响各自的排放水平，因为生成 SO_2 与 NO 时对氧是竞争的，但 SO_2 和 N_2O 的生成对外部氧的竞争性不强，故 SO_2 排放越高则 NO_x 越低，而 N_2O 则可能持平或上升，电厂运行实践也支持了这种观点。

9.4.5　流化床锅炉床料中金属氧化物的作用

床料的成分主要由煤、石灰石或砂等因素决定，床料中的 Fe_3O_4、Fe_2O_3、CaO 和 MgO 都会促进 N_2O 的分解，Al_2O_3 和非金属氧化物 SiO_2 也有微弱的作用。但降低 N_2O 的机理不一定相同，Fe_3O_4 与 N_2O 间进行的是氧化-还原反应，其中黑色的 Fe_3O_4 被氧化为红色的 Fe_2O_3，而其他杂质成分则对 N_2O 热分解的起催化作用。无论其机制如何，就其降低 N_2O 的能力而言，存在如下次序（从强到弱）：



$$Fe_3O_4 > Fe_2O_3 > CaO > MgO > Al_2O_3 > CaSO_4 > MgSO_4 > SiO_2$$

由于原煤中 Fe 更多以黄铁矿形式存在，因此 Fe_3O_4 可视为高温且氧含量不太高时黄铁矿的分解产物。从这种因素看来，提高床温、降低过剩空气量无疑将为 N_2O 的降低提供了新的反应途径。

9.4.6 水分的影响

水分对燃料 NO_x 生成的影响有**两重性**：由于较低水分时形成的弱还原气氛能促进挥发分析出，而更高水分时的水煤气反应会将已形成的 NO_x 还原为 N_2，故在不同阶段 NO_x 变化的趋势是不同的。李绚天等曾对此进行了实验研究，实验结果表明，水分小于10%～12%（质量分数）时，水分会促进 NO_x 生成，而水分大于15%（质量分数）后，NO_x 生成量一直是减小的。在900℃左右燃烧时，低水分时，NO_x 的增长较多；而温度低于700℃时，水分的多少对 NO_x 的生成几乎没有什么明显的影响。为了扩大实验范围，将水分影响的效果用于水煤浆燃烧，李绚天等还在0～70%水分范围内进行了机理性实验（图9-16）。结果发现，在高水分时，NO_x 生成量下降了25%左右，这就解释了燃用水煤浆时 NO_x 含量水平较低的原因。

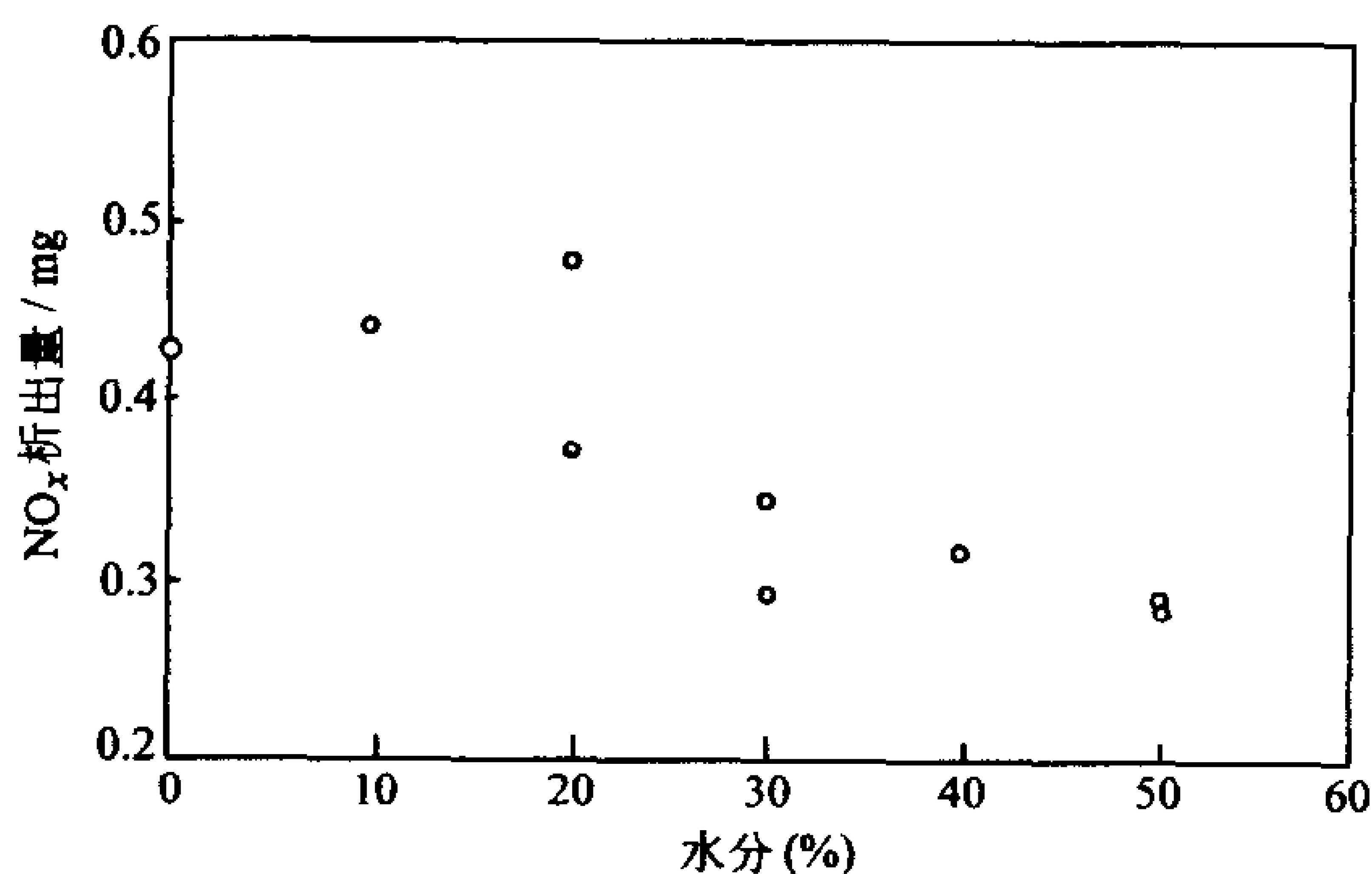
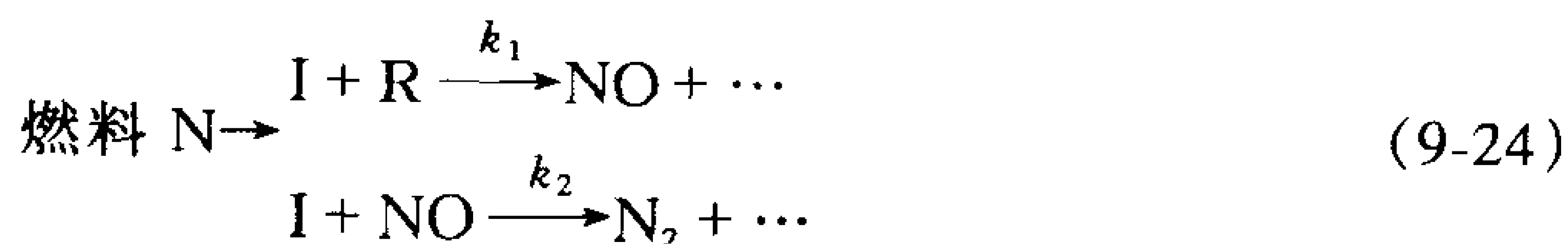


图9-16 NO_x 生成量与燃料水分的关系（850℃）

9.4.7 燃料氮转化为 NO_x 的化学动力学

前已述及，燃料中的氮通常以原子状态与各种碳氢化合物相结合，形成环状化合物或链状化合物。所以燃料氮转化为 NO_x 过程一般可分为两个过程，首先是多相反应过程，然后是一个均相反应过程。对于预混合火焰，从燃料N向 NO_x 的转换是由两个互相竞争的过程所决定。这两个过程是：由燃料N高温下分解生成含有N原子的中间生成物I（主要是N、CN、HCN和 NH_i 等化合物），然后I和含有氧原子的反应物R（O、OH、O_2 等含氧化合物）反应生成 NO_x；或者和 NO_x 反应而使 NO_x 还原分解生成 N_2。即



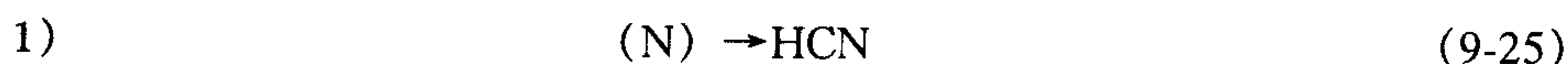
$$\text{燃料 N}\rightarrow\begin{cases} I + R \xrightarrow{k_1} NO + \cdots \\ I + NO \xrightarrow{k_2} N_2 + \cdots \end{cases} \tag{9-24}$$

由于燃料 N 生成中间生成物 I 的速度很快，因而最终的 NO_x 生成量就取决于这两个过程的竞争。上述均相反应的动力学参数可参见附录 D，当然在实际的计算过程中可以考虑简化。

对于扩散火焰，研究表明其各基元反应与预混火焰的基元反应相同。但由于扩散火焰中的局部过剩空气系数不相同，而且反应和混合过程同时进行，所以在扩散火焰中，燃料 N 的大部分在燃料过浓区域分解，生成 HCN 和 NH_i 等中间生成物，然后再通过附录 D 所列的反应进一步转换为 N_2 和 NO_x。

多相反应过程的反应动力学相对简单一些，但确定各反应的动力学参数却比较困难。克伦里其（Kramlich）等认为，多相反应过程可简化为如下几个反应：

1)

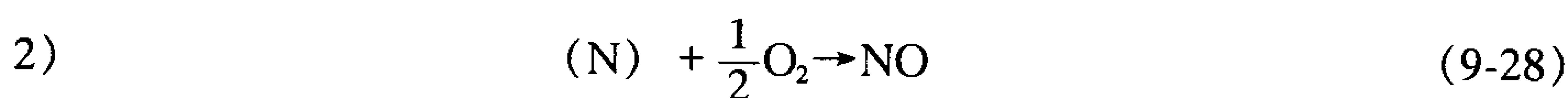


$$(N) \rightarrow HCN \tag{9-25}$$

$$dc_N/d\tau = -k_1 c_N \tag{9-26}$$

$$k_1 = 5800\exp(-29100/RT) \tag{9-27}$$

2)

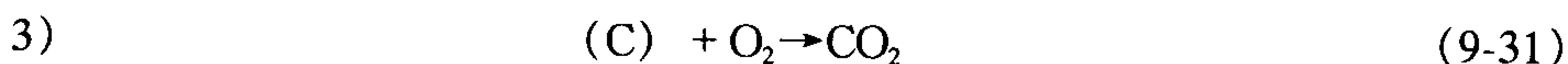


$$(N) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO \tag{9-28}$$

$$dc_N/d\tau = -k_2 c_N/c_C A p_{O_2} \tag{9-29}$$

$$k_2 = 2040\exp(-20000/RT) \tag{9-30}$$

3)



$$(C) + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{9-31}$$

$$dc_C/d\tau = -k_2 A p_{O_2} \tag{9-32}$$

$$k_2 = 2040\exp(-20000/RT) \tag{9-33}$$

4)



$$NO + C\text{（焦炭）} \rightarrow \frac{1}{2}N_2 \tag{9-34}$$

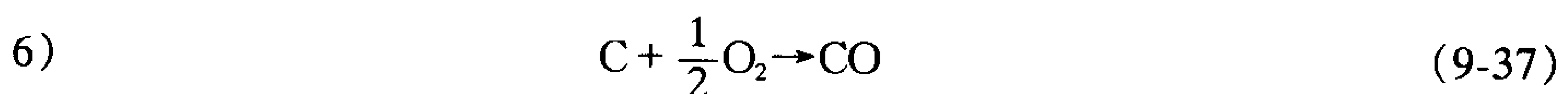
5)

$$dc_{NO}/d\tau = -k_3 A p_{O_2} \tag{9-35}$$

$$k_3 = 41800\exp(-34700/RT) \tag{9-36}$$

考虑 CO 的影响，可引入

6)



$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \tag{9-37}$$

$$dc_C/d\tau = -k_4 A p_{O_2} \tag{9-38}$$

$$k_4 = 59562\exp(-35700/RT) \tag{9-39}$$

式中　A——煤或焦炭颗粒外表面积，单位为 cm^2；

$\frac{dc_N}{d\tau}$、$\frac{dc_C}{d\tau}$、$\frac{dc_{NO}}{d\tau}$——分别为 N、C 和 NO 的反应速率，单位为 mol/m·s；

k_i $(i=1, 2, 3, 4)$——反应速度常数，k_1 单位为 s^{-1}，k_2、k_3 单位为 mol/(MPa·s)，k_4 单位为 cm/s。

式（9-29）表示，固定氮的转化速度可以用固定碳的转化速率乘以燃料 N/C 比（物质的量比）表达。基于上述多组分均相反应机理所进行的研究能较好地对燃料氮氧化物的全部转化过程作出预测。

9.5 气体燃料燃烧时 NO_x 的生成

上面讨论了热力 NO_x、快速 NO_x 和燃料 NO_x 的生成机理，同时讨论了各种因素对上述 NO_x 生成的影响。在实际的燃烧过程中各种因素是单独变化的，许多参数均处于不断的变化中，即使是最简单的气体燃料的燃烧，也要经历燃料和空气相混合，燃烧产生烟气，直到最后离开炉膛。炉膛的温度，燃料和空气的混合程度，烟气在炉内停留时间等这些对 NO_x 排放有较大影响的参数均处于不断的变化之中。

燃料和空气混合物进入炉膛后，由于受到周围高温烟气的对流和辐射加热，混合物气流温度很快上升，当达到着火温度 T_i 时，燃料开始燃烧，这时，温度急剧上升到近于绝热温度水平 T_k。同样，由于烟气与周围介质间的对流与辐射换热，温度逐渐降低，直到与周围介质温度相同，亦即烟气边冷却边流过整个炉膛。由此可见，炉内的火焰温度分布实际上是不均匀的。通常，离燃烧器出口一定距离处的温度最高，在其前后的温度都较低，如图 9-17 所示。这阴影部分就表明了炉内存在有局部高温区，该区的温度要比炉内平均温度水平高得多。显然，它对 NO_x 生成量有很大的影响，温度越高，NO_x 生成量越多。因此在炉膛中，为了抑制 NO_x 的生成，除了降低炉内平均温度外，还必须设法使炉内温度分布均匀化，避免局部高温。

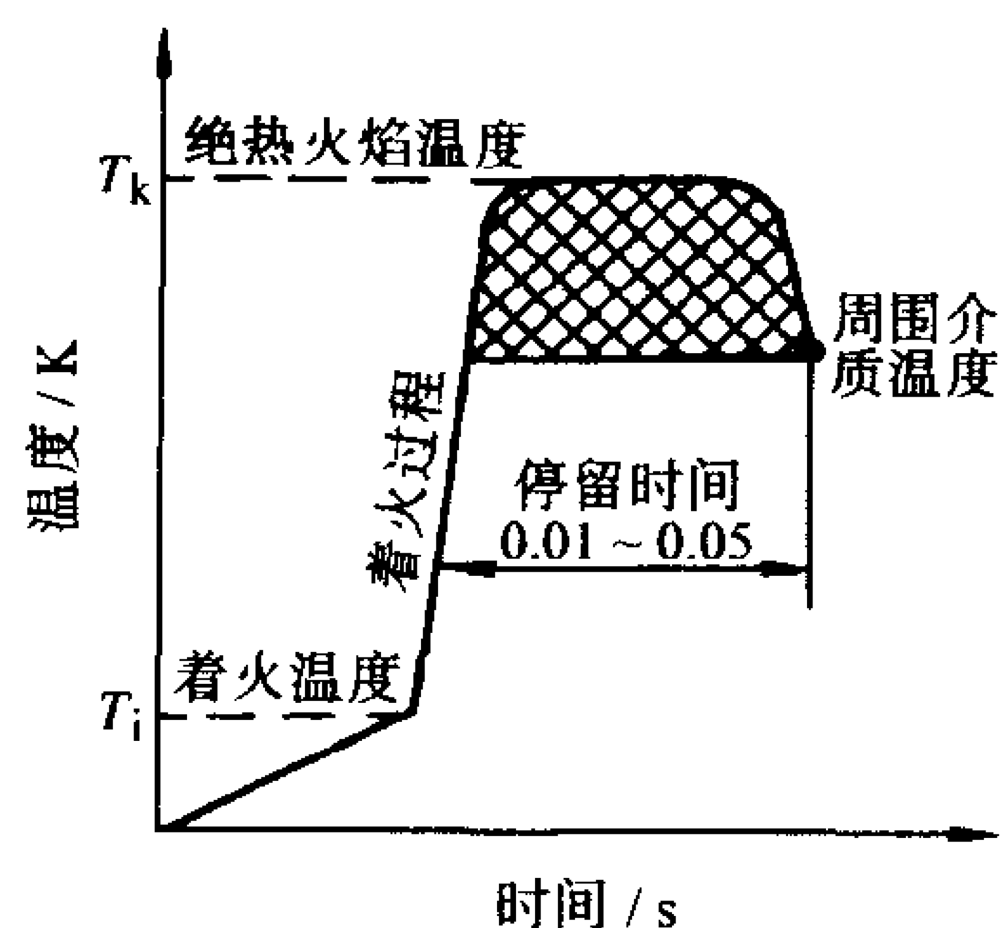


图 9-17 气体燃料燃烧过程中的温度变化规律

由图 9-17 可知，从燃料着火，升温到温度降低到周围介质温度（燃烧器区域平均火焰温度），这一段时间通常为 0.01～0.05s。这段时间的长短，对 NO_x 生成量影响很大。要减少 NO_x 生成量，应尽可能缩短这段时间。而影响这段时间的主要因素是炉膛的冷却能力，它通常以炉膛外形系数 S/V 来表示，其中，S 代表炉膛壁面积，V 代表炉膛体积。S/V 值大，燃烧器区域壁面热负荷小，炉膛冷却能力大，火焰温度低，在高温区内停留时间短，因而 NO_x 生成量少。反之，如 S/V 值小，则 NO_x 增加。

燃料在炉内的燃烧过程，大多是属于扩散燃烧，即一面混合，一面燃烧，因而是一个复杂的物理化学过程。研究表明，在这种情况下，NO_x 生成量不仅与过剩空气系数有关，而且在同样的过剩空气系数条件下，还与混合特性有关，如果混合特性不同，则 NO_x 生成量也不同。

上面所提到的过剩空气系数是指总的过剩空气系数，通常是指炉膛出口过剩空气系数。NO_x 生成量也就是指炉膛出口烟气中的 NO_x 含量。然而，由于炉内不可能混合均匀，各个区域的过剩空气系数不同，因而各区域中 NO_x 生成速度和生成量都不可能是相同的。实验研究表明，当过剩空气系数 $\alpha=1$ 时，若混合均匀，则火焰中各处的空气/燃料混合比（物质的量比）均为 1，此时火焰温度最高，所以 NO_x 生成量最大。反之，若混合不良，局部区域的化学计量配比数将高于或低于平均化学计量配比数，使 NO_x 生成量降低。当平均过剩空气系数 $\alpha=1.25$ 或 1.67 时，若混合良好，则因各处过剩空气量都接近于平均过剩空气量，NO_x 生成量将降低；反之，若混合不良，局部区域会高于平均过剩空气系数而接近于 1.0，因而 NO_x 生成量增大。

燃料与空气扩散混合好坏也会影响到局部高温和烟气在高温区的停留时间，因而影响 NO_x 生成量。例如图 9-18 中的温度工况 1，燃料着火后，燃料与空气很快混合，温度很快上升到绝热火焰温度。然后，由于对流与辐射换热较强，烟温降低，烟气在高温区停留时间缩短，因而 NO_x 生成量降低。温度工况 3，由于烟气在高温区内的停留时间长，NO_x 生成量较大。然而由于混合延缓，不仅温度峰值降低，而且温度水平降低，当温度降低到一定温度以下时，同样会使 NO_x 生成量减少。

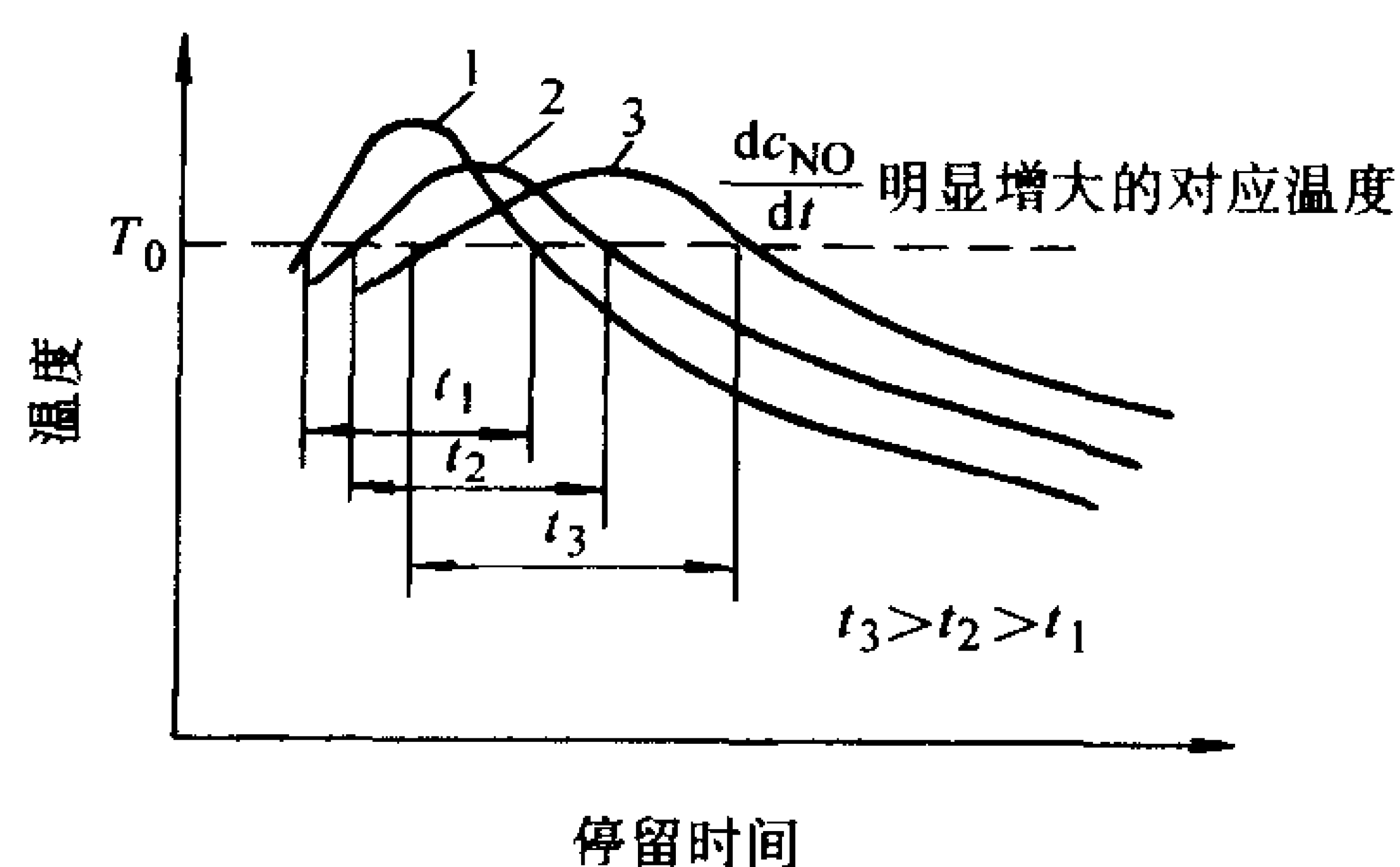


图 9-18　混合对局部高温和停留时间的影响

炉内的气流流动为强烈的湍流流动。湍流会引起炉内气体组分的脉动和扩散混合，因而引起燃烧温度的脉动。研究发现，NO_x 的生成速度与温度的脉动值有很大的关系。有人研究了在不同的温度的脉动强度下 NO_x 的瞬时生成速度。如果用 T' 表示温度的脉动值，$\bar{T}$ 表示平均温度，则当 $\bar{T}=2000\text{K}$，$\sqrt{\overline{T'^2}}/\bar{T}=0.1$ 时，考虑温度脉动的 NO_x 生成速度几乎是不考虑温度脉动时的 5 倍。当平均温度降低而脉动值增加时，其倍数也增加，这表明湍流引起的温度脉动对 NO_x 的生成速度有很大的影响。

9.6 液体燃料燃烧时 NO_x 的生成

液体燃料的燃烧一般采用两种形式，最常见的是喷雾燃烧的形式，第二种是预蒸发、预混合的燃烧形式。

对于喷雾燃烧方式，首先是将液体燃料雾化，这种燃烧形式广泛应用在锅炉、燃气轮机、压燃式发动机等流体燃料燃烧装置中，对于这类广泛应用的喷雾燃烧型式，弄清伴随燃烧的 NO_x 生成过程，具有重大的意义。要实现喷雾燃烧，必须使燃料从油滴状蒸发成蒸气状。燃料蒸气与氧化剂混合并形成火焰的形式通常有两种，一种是在油滴的周围形成火焰，这时油滴沿着所谓的包膜火焰飞行；另一种是油滴单纯蒸发，燃料蒸气在从离开油滴的地方，以湍流状态进行扩散燃烧。一般认为，前者在油滴比较稀疏、氧含量和气体温度较高，油滴和气体的相对速度小的场合发生；而后者则在油滴密集、氧含量和气体温度较低和油滴气体相对速度大的场合发生，这类火焰与湍流气体扩散火焰相类似。

对于预蒸发、预混合火焰，由于与气体燃料预混火焰的情况相类似，可以采用过浓或稀薄混合气进行燃烧从而降低 NO_x 生成，这种方法正作为液体燃料的低 NO_x 燃烧方法而受到重视。

9.6.1 喷雾燃烧时 NO_x 的生成

对于空气雾化火焰，图 9-19 和图 9-20 给出了在喷雾射流中的轴上以及横截面上 NO_x 及其他气体成分、温度以及气体流速的分布。图中 x 表示离开喷嘴的距离，HC 表示碳原子数在 3 以下的低碳烃。从图 9-19 中可以看出，在火焰中心轴上，NO_x 的含量（摩尔分数）分布与温度分布相类似，最大摩尔分数点沿火焰后方与最高温度点稍有偏离。从图 9-20 可以看出横截面上的 NO_x 含量（摩尔分数）呈马鞍形分布，同样与温度分布相仿，且它们的最大值位置也大致相同。

实验表明，上述火焰无论是轴向还是和横截面上的 NO_x、其他组分、温度分布均与气体燃料相类似。图 9-21 给出了煤油的喷雾火焰与丙烷气体火焰所排出的气体中所含的 NO_x 体积分数的比较结果，从图中可以看出，从喷雾火焰排出的 NO_x，其体积分数变化趋势和气体火焰的情形非常相似，而喷雾火焰的 NO_x 排放量大致上是气体火焰的 2 倍。这种情况未必是一般性的现象，可能是丙烷与相当于雾化用的空气预先混合的结果。

由上述两个实验可知，空气雾化喷雾火焰的 NO 排放特性与气体扩散火焰大致相同。若燃烧的空气与从喷嘴流出的流体具有相同的动能，则可用气体扩

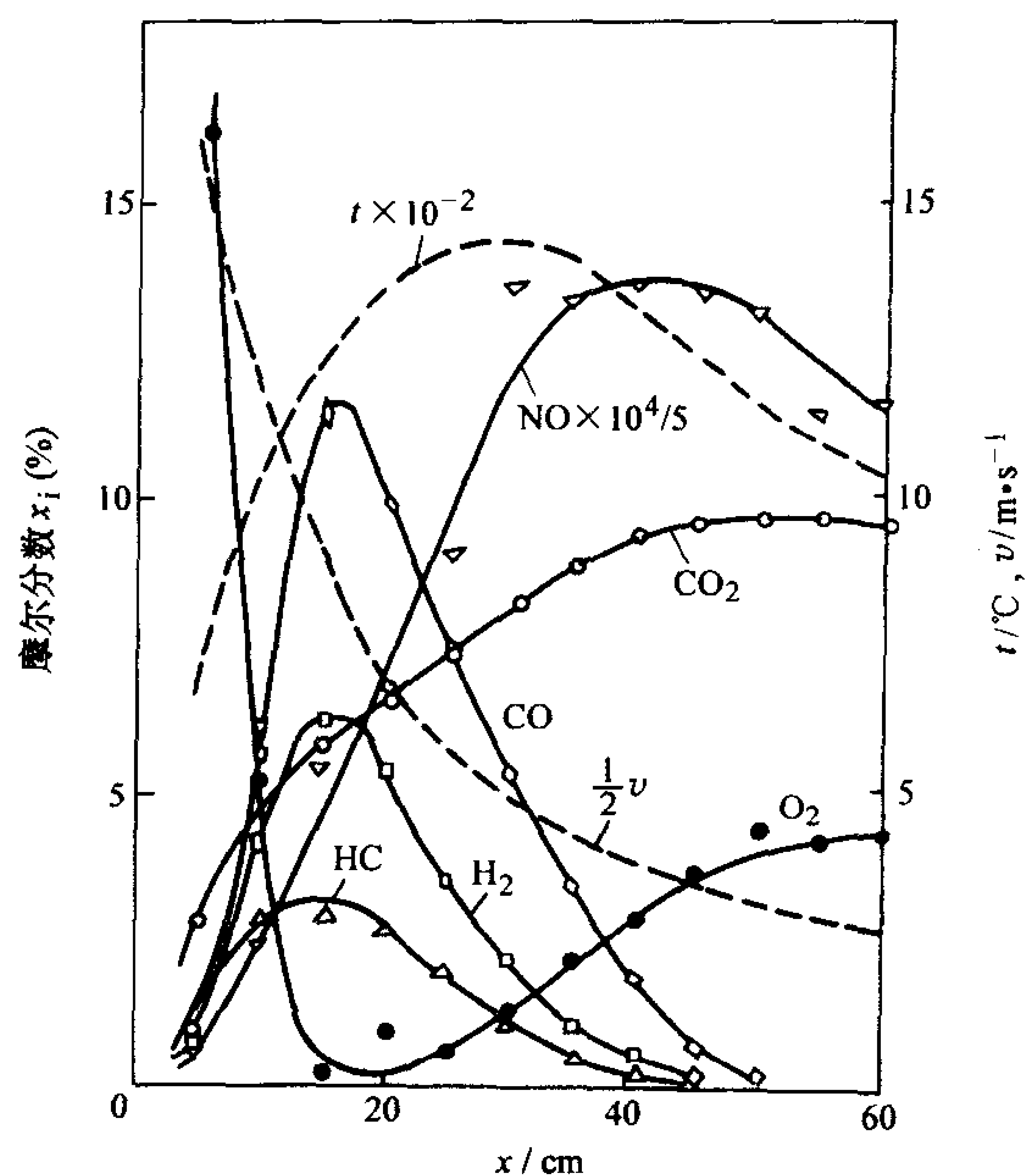


图 9-19　火焰中心轴上 NO_x 及其他气体成分分布
（煤油同轴流喷雾火焰）

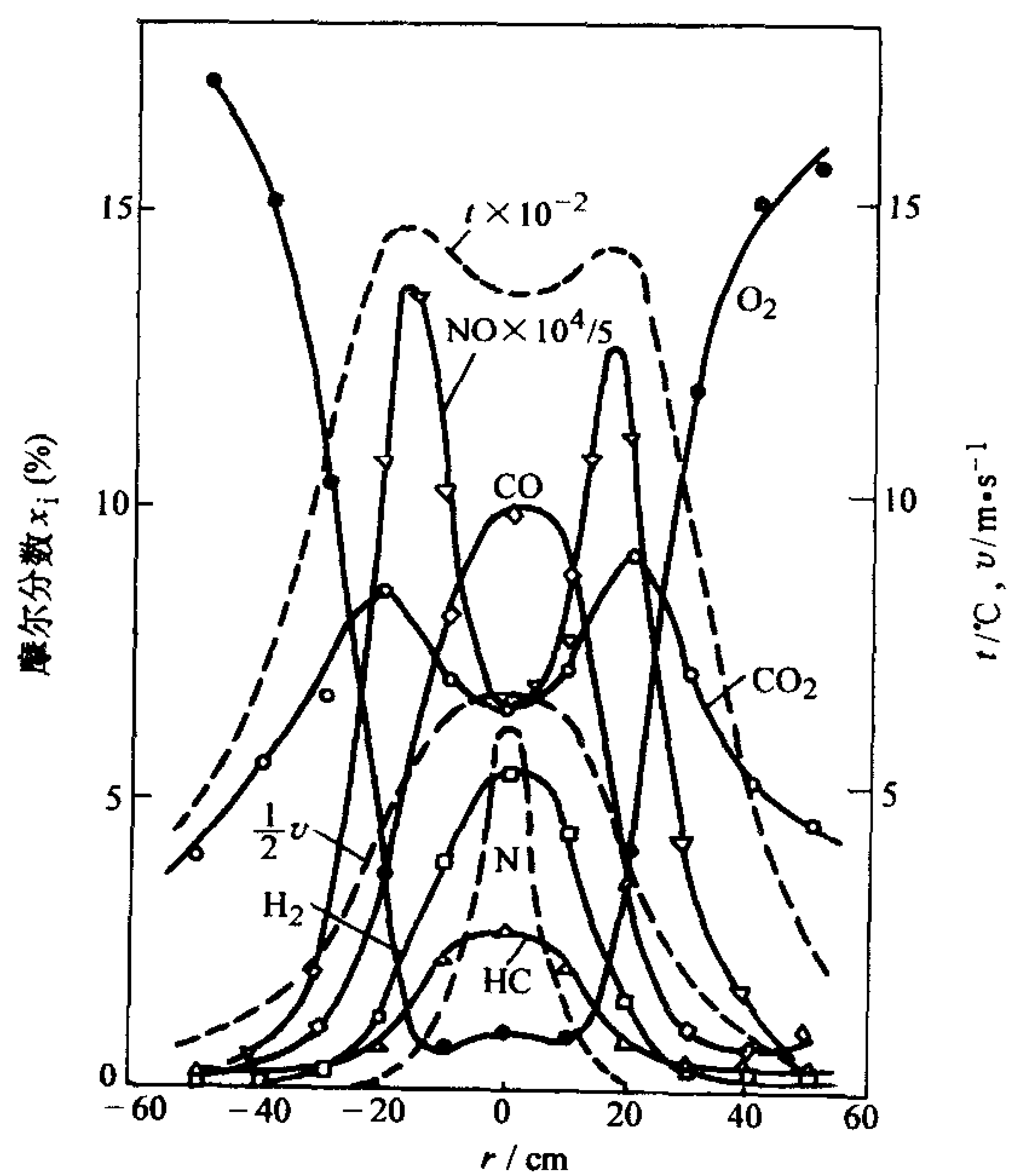


图 9-20　横截面上的 NO_x 及其他气体成分分布
（煤油同轴流喷雾火焰，$x=20$cm）

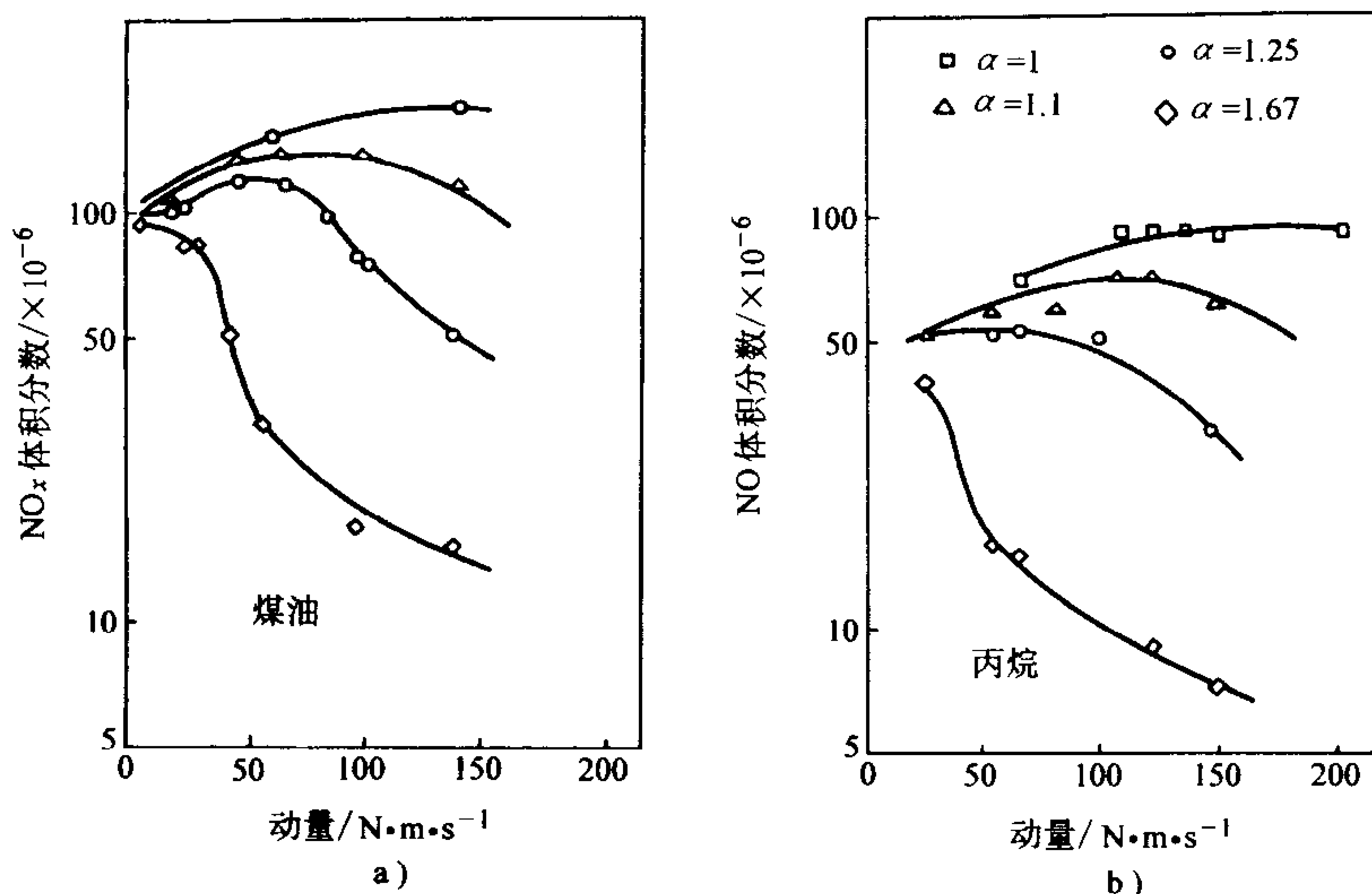


图 9-21 煤油喷雾火焰和丙烷火焰的 NO_x 排放比较

散火焰代替喷雾火焰来进行研究。当然，这不过是根据上述两个实验而得到的结果，若要下定论，尚需进行多种条件下的实验研究。

对于压力雾化火焰，由油滴蒸发出的燃料蒸气在湍流场中同样进行着扩散燃烧。实验表明，其 NO_x 生成量与气体湍流扩散火焰差别不大，即使是重油火焰，其 NO_x 的含量（体积分数）、温度及其他化学成分的含量（体积分数）分布亦与煤油，甚至气体火焰差别不大。

9.6.2 预蒸发、预混合火焰的 NO_x 生成

喷雾燃烧时，在燃烧区域内局部过剩空气系数不断改变。因此，即使平均过剩空气系数比理论过剩空气系数大，但当局部存在着比平均过剩空气系数小一定值的区域时，该区域的 NO_x 生成量将升高。由此可见，NO_x 的排放量与平均过剩空气系数及混合状态均有关系。另外，在完全预混合燃烧的场合，NO_x 的生成与过剩空气系数有着密切的关系，其结果与前面所述的情况相同。不过，实际燃烧时常常只处于部分预蒸发或部分预混合状态，这时

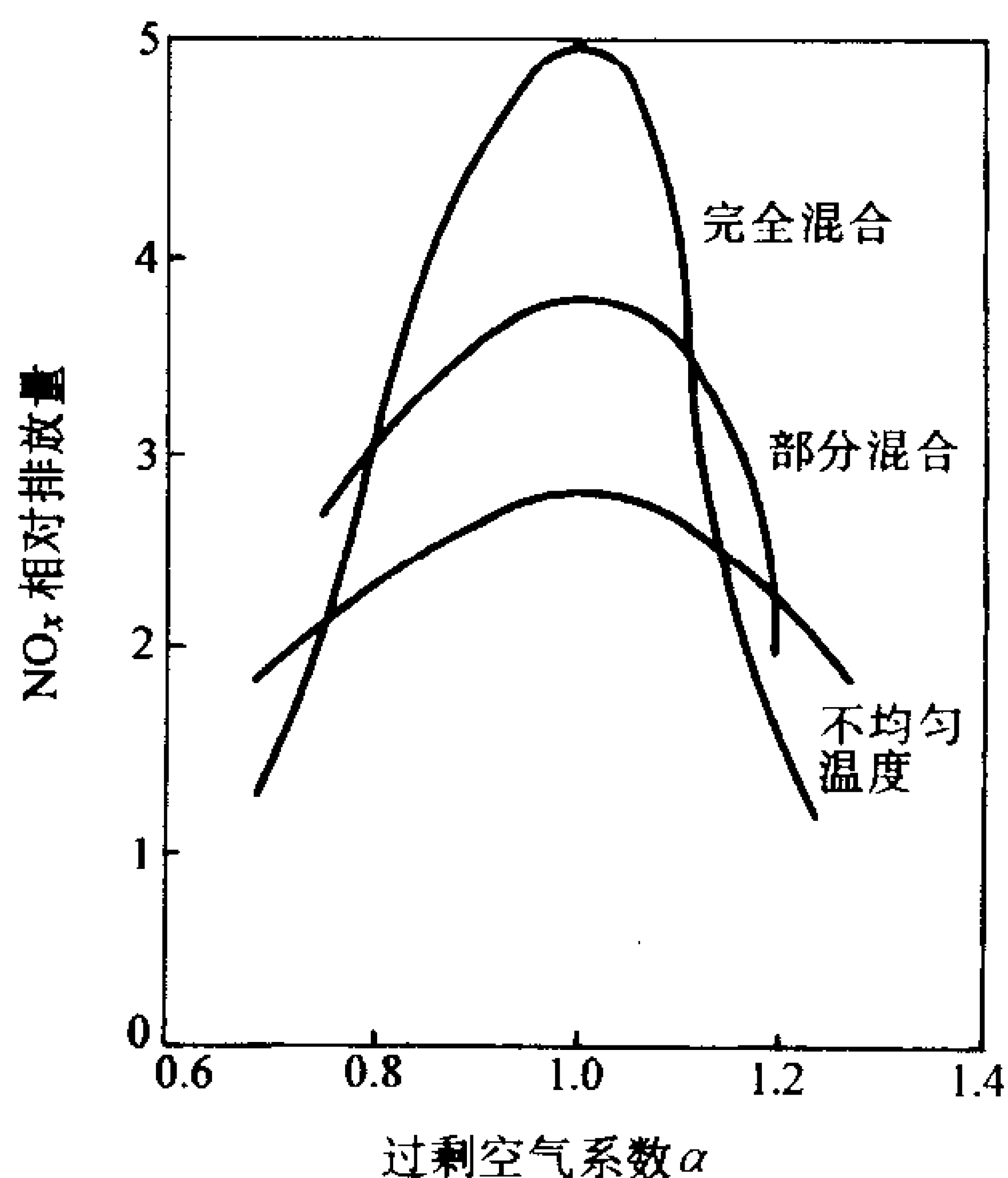


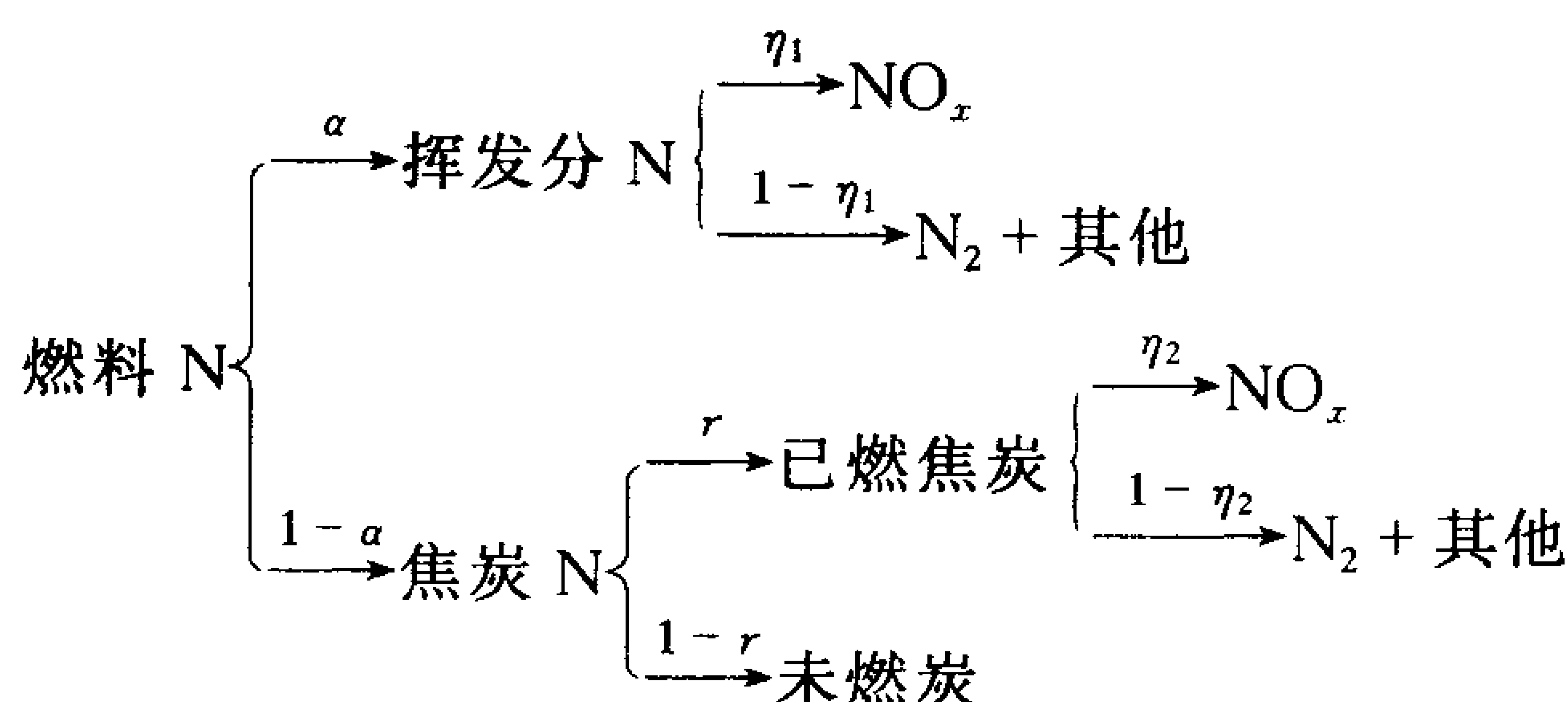
图 9-22 NO_x 排放量与过剩空气系数的关系

NO_x 的排放量与过剩空气系数的定性关系如图 9-22 所示。当然，若设法促进蒸发、混合，使之接近完全预混合的状态，则可以采用增加平均过剩空气量的方法，来抑制 NO_x 的生成。

有许多研究者对预蒸发、预混合燃烧火焰进行了研究，实验表明燃料和空气的混合程度对 NO_x 的排放有极大的影响，提高混合程度可降低 NO_x 的生成，但此时需延长混合时间，这样自然着火的危险会增加。另外化学计量数的范围还受到回火界限的限制，当然稀薄燃烧还不失为一种好方法。对于具体计算，此时预蒸发、预混合火焰可以看作是类似于气体预混火焰。

9.7　煤燃烧时 NO_x 生成机理

煤燃烧时的 NO_x 生成特性与气体及液体燃料燃烧不同，它既有挥发分的均相燃烧，又有残焦的多相燃烧。图 9-10 已给出了燃料氮的平衡简图。但从应用的角度看，燃料 NO_x 的来源可分为挥发分中氮生成的 NO_x 和焦炭中的氮生成的 NO_x 两部分。对这两个生成过程可以采用下面的模型来描述。



因此，煤中的氮转变为 NO_x 的全部转变率为

$$\eta_n = \alpha\eta_1 + (1-\alpha) r\eta_2 \tag{9-40}$$

式中　α——燃料氮释放到挥发分中的份额；

$(1-\alpha)$——燃料氮在焦炭中的份额；

η_1——挥发分中的氮向 NO_x 的转化率；

r——已燃焦碳占总焦碳量的份额；

$r\eta_2$——焦炭中的氮向 NO_x 的转化率。

等号右边的第一项——燃料氮通过挥发分中的氮向 NO_x 的转化率；

等号右边第二项——燃料氮通过焦炭中的氮向 NO_x 的转化率。

9.7.1　挥发分 NO_x

煤中的氮以氮化合物的形式存在。氮以原子状态与各种碳氢化合物相结合，

当煤热解时，氮便释放出来，但比挥发分释放得晚些，剩下的部分氮则残留在焦炭内，在焦炭燃烧过程中缓慢地释放出来。

煤中的氮以挥发分氮还是焦炭氮的形式出现与煤种、热解速度等有关。实验表明，当煤中挥发分含量增加，热解温度和加热速度提高时，氮的释放量增加，即挥发分氮增加，焦炭氮相应减少，这与过剩空气系数等无关。

挥发分氮并不是全部转化为 NO_x 的，因为挥发分氮是以氮化合物的形式出现，这些化合物主要是 HCN 和 NH_i 等，挥发分的成分按附录 D 的反应式进行反应。应该指出的是，这些氮化合物既是 NO_x 的生成源，又是 NO_x 的还原剂，它们将与已生成的 NO_x 进行还原反应，使 NO_x 转变成 N_2。同时，氮化合物之间进行复合反应生成 N_2，因而 NO_x 减少。这样，实际上只有一部分挥发分氮转化为 NO_x，例如在典型的煤粉燃烧工况下（如过剩空气系数 $\alpha=1.4$，温度 $T=1670K-1770K$），挥发分 NO_x 约占燃料 NO_x 的 60%～80%，最终挥发分 NO_x 的多少，将具体取决于下述三个因素。

1）**着火区挥发分的析出量**。挥发分析出量越大，挥发分氮含量越大，从而使生成的挥发分 NO_x 量也越大。由于挥发分析出量与煤种及热解温度有关，煤的挥发分越高，热解温度越高，挥发分析出量就越大，因而挥发分 NO_x 也越高。

2）**着火区中的氧含量**。氮化合物只有经过氧化反应才能生成 NO_x，因此，着火区中的氧含量增加，挥发分 NO_x 就增加。实验表明氧含量增加时，挥发分 NO_x 份额增加；反之，当 α 值下降时，因氧含量减小，挥发分氮不易转化为 NO_x，而且由于此时挥发分含量较高，挥发分氮的相互复合反应以及对 NO_x 的还原反应增强，从而使挥发分 NO_x 减少。

3）**在着火区的停留时间**。在空气较多的情况下，因燃料氮释出并转变成 NO_x 需要一定的反应时间，若可燃组分在着火段中停留时间较长，则生成的 NO_x 增加；在富燃工况下，挥发分氮化合物的还原分解或相互复合反应增强，也需要一定的反应时间，所以着火区中停留时间长，使 NO_x 和 HCN、NH_3 等得到充分分解和复合反应，则挥发分 NO_x 减少。

9.7.2 焦炭 NO_x

焦炭中氮的释放比挥发分氮的析出复杂一些，这与 N—C，N—H 之间的结合状态有关，亦就是说与煤的组织结构有关。如果煤的温度不超过热解的峰值温度，则焦炭氮就不再进一步挥发，此时，焦炭氮发生非均相反应，焦炭的氧化速率与焦炭燃烧速率成正比，于是可得

$$\frac{dW_N}{d\tau}=\frac{W_N}{W_C}\frac{dW_C}{d\tau} \tag{9-41}$$

式中　W_N、W_C——分别表示焦炭中氮和碳的重量，单位为 N；

　　$dW_C/d\tau$——表示焦炭燃烧速率。

目前还有一种观点是焦炭氮是以 CN 或 HCN 的形式析出后再氧化生成 NO_x 的，但支持者不多。

如果煤的温度高于挥发分析出的峰值温度，那么可能会同时出现氮的非均相反应和含氮挥发分的释放，此时的焦炭氮析出速率不仅与焦炭燃尽速度成正比，而且与温度有关，图 9-23 表示了这种关系。图中认为焦炭中的氮析出量随焦炭燃尽率的增加而增加，燃烧结束时如果残焦未燃尽，则焦炭氮仍会有一部分残留在未燃尽焦炭中，当温度提高时，焦炭析氮量增加。这样总的残焦中含氮量的比例 β 可表达为

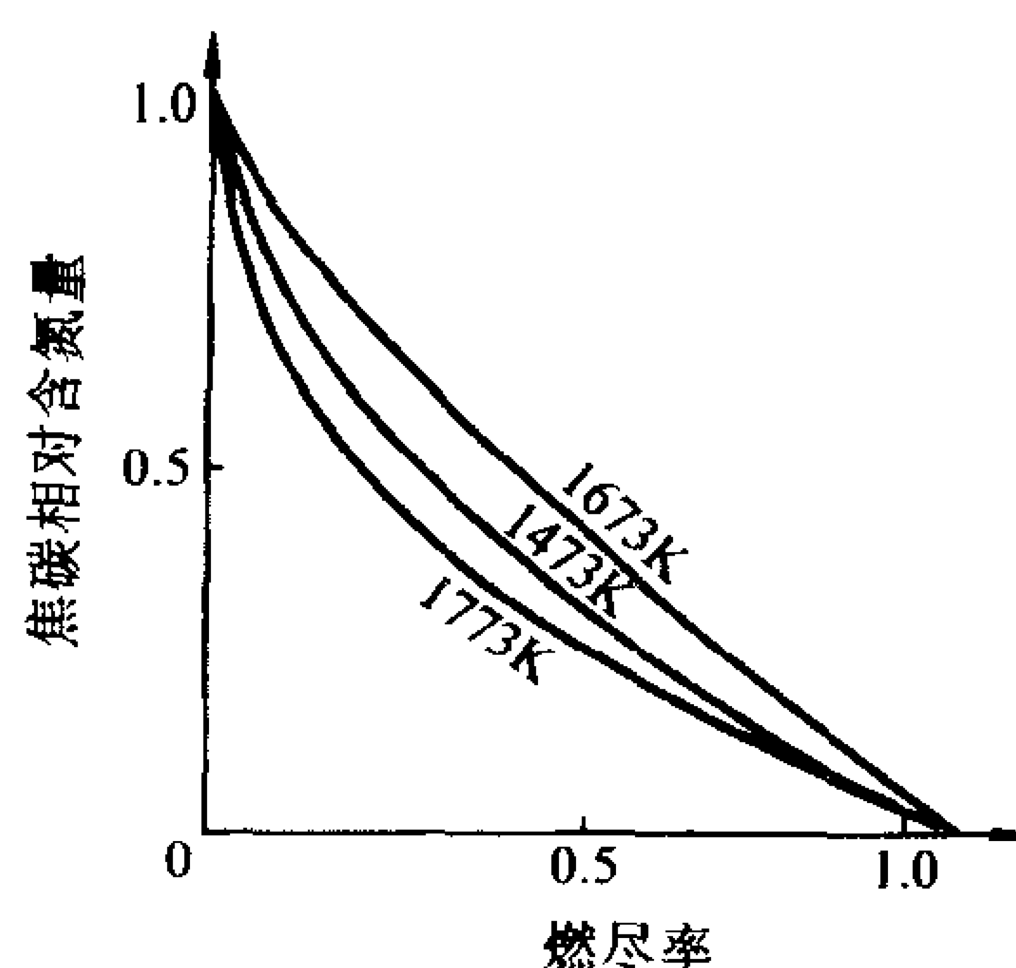


图 9-23　残焦中的氮随燃尽率的变化

$$\beta = 1 - \eta_C^n \tag{9-42}$$

式中　η_C——焦炭燃尽率；

　　n——指数，随温度而变，可由表 9-4 得到

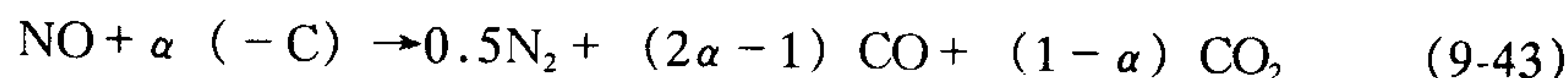
表 9-4　n 值随温度的变化关系

T/K	1473	1673	1773
n	0.787	0.514	0.413

焦炭中的氮析出仅是形成燃料 NO_x 的一个因素，实际的焦炭 NO_x 生成取决于两个主要因素，第一个是焦炭中的氮向 NO_x 的转化，第二个是焦炭表面和 CO 对已生成的 NO_x 进行的还原反应。下面具体讨论这二个过程。

焦炭中的氮向 NO_x 的转化，与焦炭中的氮含量、氧含量（分压力 p_{O_2}）和温度等因素有关。并且随焦炭中的氮含量和氧含量的增加而增加，但与挥发分相比，其变化不大，即与混合的关系不大。而当温度增高时，虽然焦炭中的氮向 NO_x 的转化率减小，但由于此时焦炭燃尽率增大，因而焦炭 NO_x 是增加的。

焦炭表面和 CO 会对已生成的 NO_x 产生还原分解作用，使 NO_x 直接减少，其反应式如下：



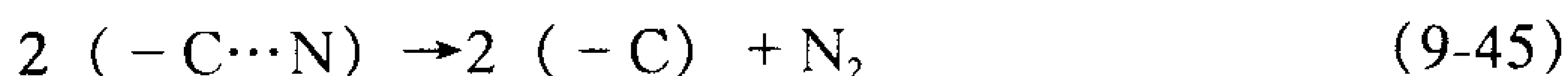
$$NO + \alpha\ (-C) \rightarrow 0.5N_2 + (2\alpha - 1)\ CO + (1 - \alpha)\ CO_2 \tag{9-43}$$

式中的 α 值与温度和碳粒种类有关。式（9-43）的反应机理是，在两个碳原子位置上吸附 NO 分子而进行反应，一个碳原子化学吸附氧原子而生成 *O—C*，而另一碳原子化学吸附氮原子能力却较弱，即形成



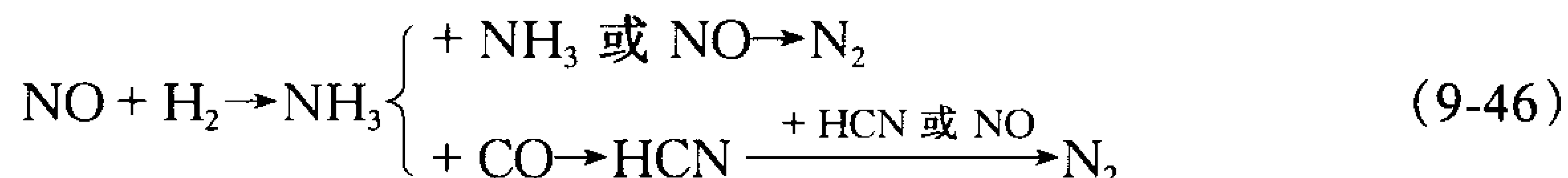
$$\left|\begin{matrix}-C\\-C\end{matrix}\right. + NO \rightarrow \left|\begin{matrix}-C-O\\-C\cdots N\end{matrix}\right. \tag{9-44}$$

随后快速扩散，N 原子重新结合生成 N_2，即



$$2\ (-C\cdots N) \rightarrow 2\ (-C)\ + N_2 \tag{9-45}$$

如果有还原性气体（H_2 和 CO），它将与 O—C 反应生成 H_2O 或 CO_2，而使 NO_x 减少。同时，氢原子或氢分子直接与 NO_x 反应，或间接地生成中间产物 NH_3 和 HCN，然后它们再与 NO_x 反应而生成 N_2，因而使 NO_x 减少，即



$$NO + H_2 \rightarrow NH_3 \begin{cases} + NH_3 \text{ 或 } NO \rightarrow N_2 \\ + CO \rightarrow HCN \xrightarrow{+HCN \text{ 或 } NO} N_2 \end{cases} \tag{9-46}$$

研究表明，在煤粉炉内，前一种路线即通过直接还原分解而使 NO_x 减少的路线是主要的。这种还原分解反应的速率与 NO_x 分压力、焦炭反应表面积 A 以及温度 T 等因素有关，里夫（Levy）等人测量了 1250～1750K 温度范围内粒子表面上 NO_x 还原的有效速率，由于内表面积不可能精确测得，计算式中统一采用外表面积，则可得到如下的反应速率表达式

$$\frac{dc_{NO}}{d\tau} = 4.8 \times 10^4 \exp\ (-34.7/RT)\ A p_{NO} \tag{9-47}$$

这样，可以认为焦炭 NO_x 的生成过程是，焦炭氮在析出过程中，会与氧气反应，一部分生成 NO_x，一般发生在焦炭粒子表面的一个薄层中，生成的 NO_x 一部分向外扩散，一部分向内部扩散，向内部扩散的这一部分 NO_x，由于无氧气而在焦炭的内或外表被焦炭或灰还原生成 N_2，此时焦炭内部的孔隙度起很大的作用。

9.7.3 煤粉炉内燃烧时 NO_x 的生成

9.7.3.1 炉内 NO_x 的生成

在实际煤粉炉内燃烧过程中，NO_x 的生成主要是三部分，即燃料 NO_x、热力 NO_x 和快速 NO_x，但其比例是不一样的。

对于快速 NO_x，即使煤粉炉处于 $\alpha>1$ 的燃烧工况，在局部区域由于混合不一定均匀，也可能出现富燃料区域（$\alpha<1$），此时在该区域内还会有快速 NO_x 的生成，由于其生成时间极短，所以其生成量仅是 NO_x 总量的 5%（体积分数）以下，基本上可以忽略。

热力 NO_x 的生成情况稍复杂一些，有许多因素会影响燃料 NO_x 和热力 NO_x 的生成，如炉内混合状况、温度、氧含量、煤种、炉内传热情况等，一般来说，在煤粉火焰中，热力 NO_x 约占 20%（体积分数）左右，且温度等对其生成有较

大的影响。

燃料 NO_x 约占 NO_x 的 75%～80%（体积分数）左右，由于燃料 NO_x 又可分为挥发分 NO_x 和焦炭 NO_x，在这两部分中，对高挥发性煤其挥发分 NO_x 是主要部分，它在燃烧初始阶段形成，即在离燃烧器很近的地方生成，运行工况对其影响很大，而焦炭 NO_x 受运行工况的影响较小。

从上述讨论可以得到煤粉燃烧时 NO_x 的生成机理图（图 9-24），图中左侧是热力、快速 NO_x，中间是挥发分 NO_x，右边是焦炭 NO_x。

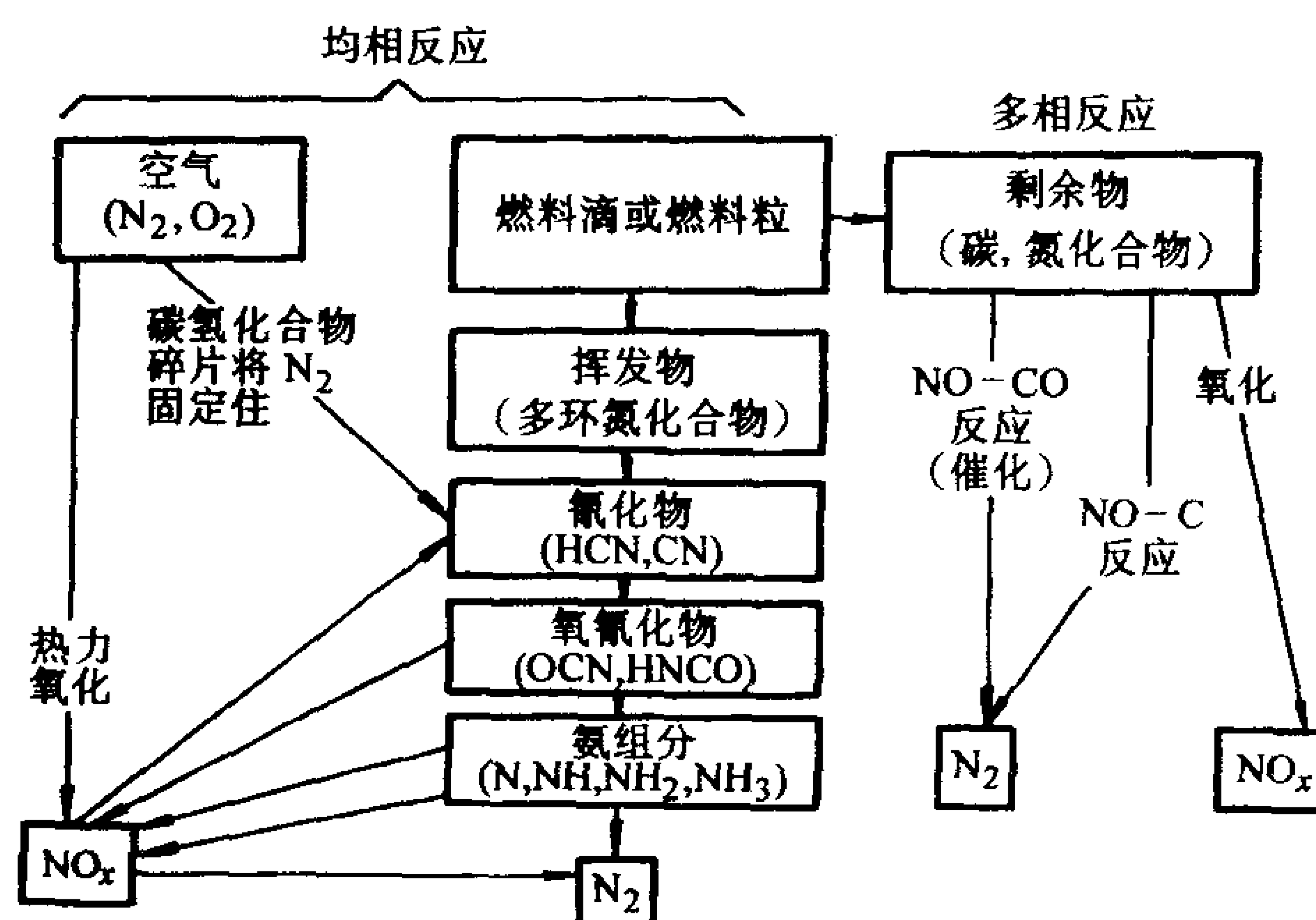


图 9-24　煤粉燃烧时 NO_x 生成机理

图 9-25 给出了煤粉炉内沿火焰方向的 NO_x 生成量，从图中可以看出 NO_x 的生成可以分成三个阶段，这三个阶段可能对应于煤粉炉内燃烧的初始阶段，挥发分燃烧和焦炭燃烧阶段。从图中可以看出，在第一阶段 NO_x 的生成量很小，此时温度也非常低；第二阶段，温度很高，氧含量（体积分数）很高，NO_x 的生成（热力和挥发分 NO_x）反应很快，NO_x 体积分数急剧增加、当炉温达到最高值附近时，NO_x 体积分数也达到最大值；在第三阶段，温度和氧含量均下降，此时虽然不断生成焦炭 NO_x，但是，已经生成的 NO_x 会被焦炭还原分解而逐渐减少，总体上 NO_x 基本不变或略有下降。

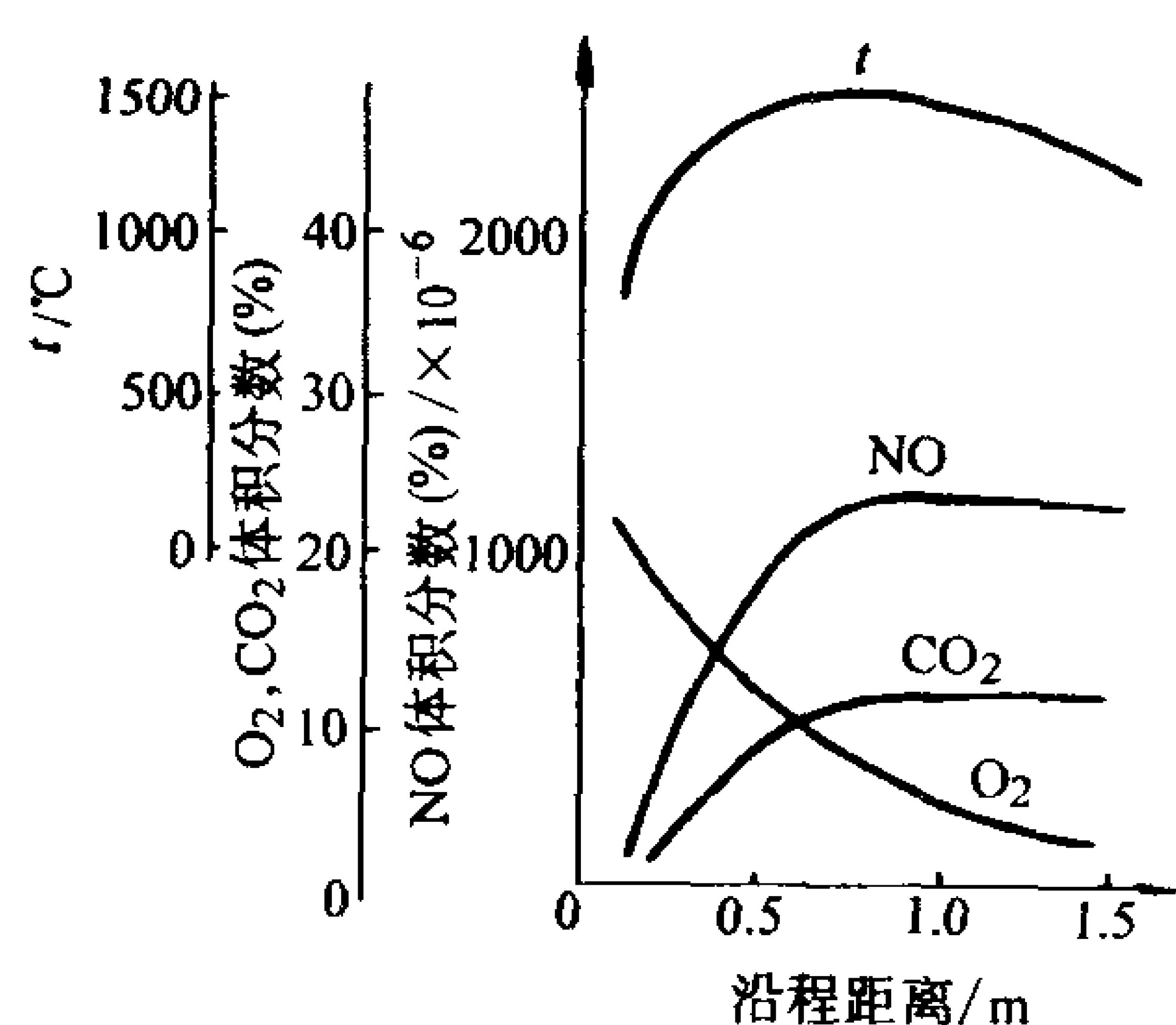


图 9-25　煤粉炉内 NO_x 的生成过程

9.7.3.2 炉温对 NO_x 生成的影响

炉温主要影响热力 NO_x 的生成量从而影响总的 NO_x 的生成量，图 9-26 给出了燃用不同燃料时炉内 NO_x 的生成情况。燃用烟煤、重油和天然气时，炉温较高，故热力 NO_x 比例较大。燃用褐煤和其他劣质煤时，炉温较低，热力 NO_x 较少，燃料 NO_x 相对较多。快速 NO_x 一般均很少。

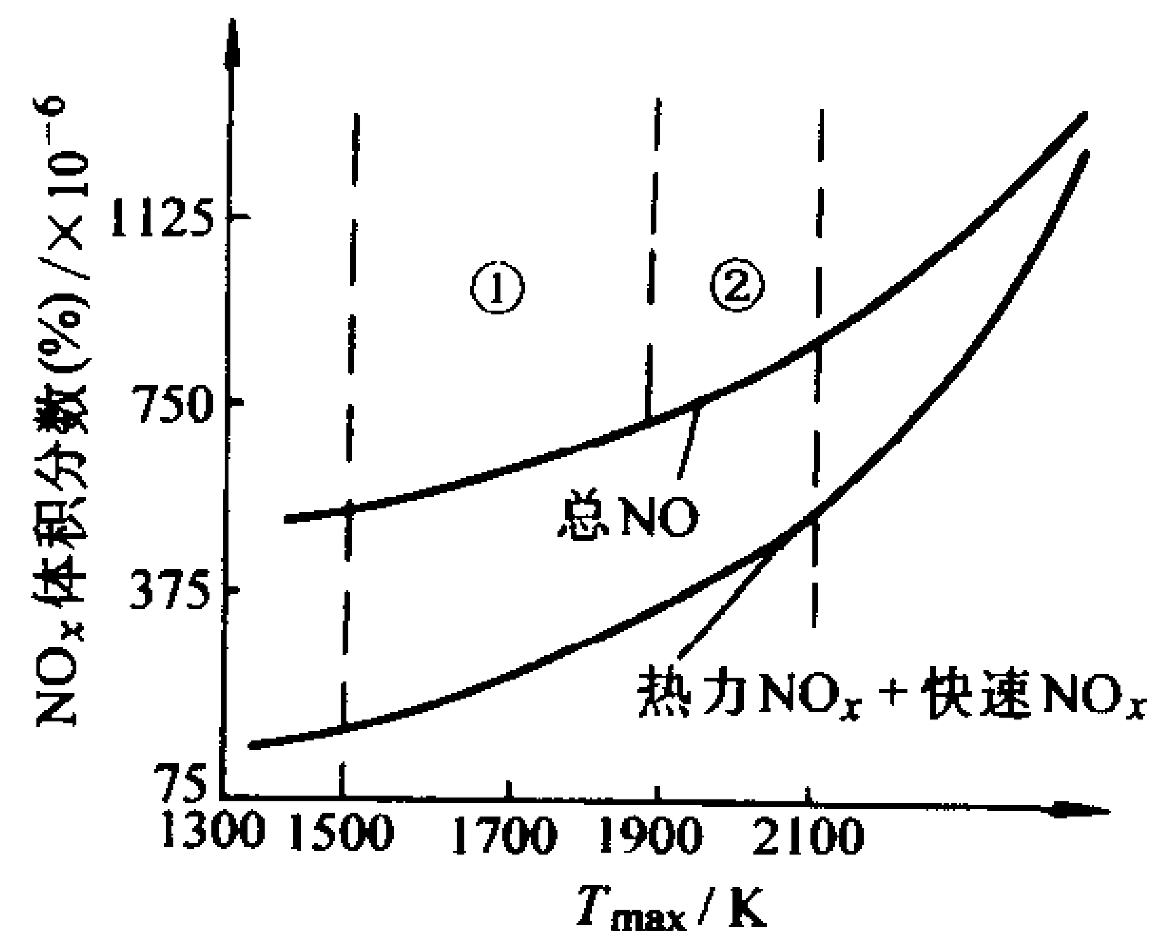


图 9-26 锅炉炉内 NO_x 的生成与炉温的关系

由图 9-26 可以看出，当 $T_{max}<1500K$ 时，以燃料 NO_x 为主；当 $T_{max}>1900K$ 时，燃料 NO_x 的比例减小；当 $T_{max}>$(2200～2300) K 时，燃料 N 对 NO_x 已无影响了。

9.7.3.3 过剩空气系数对 NO_x 生成的影响

过剩空气系数对燃料 NO_x、热力 NO_x 和快速 NO_x 均有影响，但影响的趋势却不一样，图 9-27 给出了炉内燃料 NO_x、热力 NO_x 和总 NO_x 随过剩空气系数变化的规律。从图中可以看出，当 α 值从 0.8 开始增加时，热力 NO_x 增加，当 $\alpha>1.1$ 时，由于炉温降低，燃料 NO_x 趋于下降；但是，燃料 NO_x 则随 α 的增大而继续上升。因此，总的 NO_x 随 α 的增加而增加，而后渐趋平缓。这种情况表明，从降低 NO_x 的观点来说，最好是 α 接近于 1.0 的条件下燃烧。但此时应注意，不应使锅炉的机械和化学不完全燃烧损失增加，以及排烟中有毒物质(苯、芘化合物等）增加。因此，合理降低 α 应以排出有害物质最少为原则。

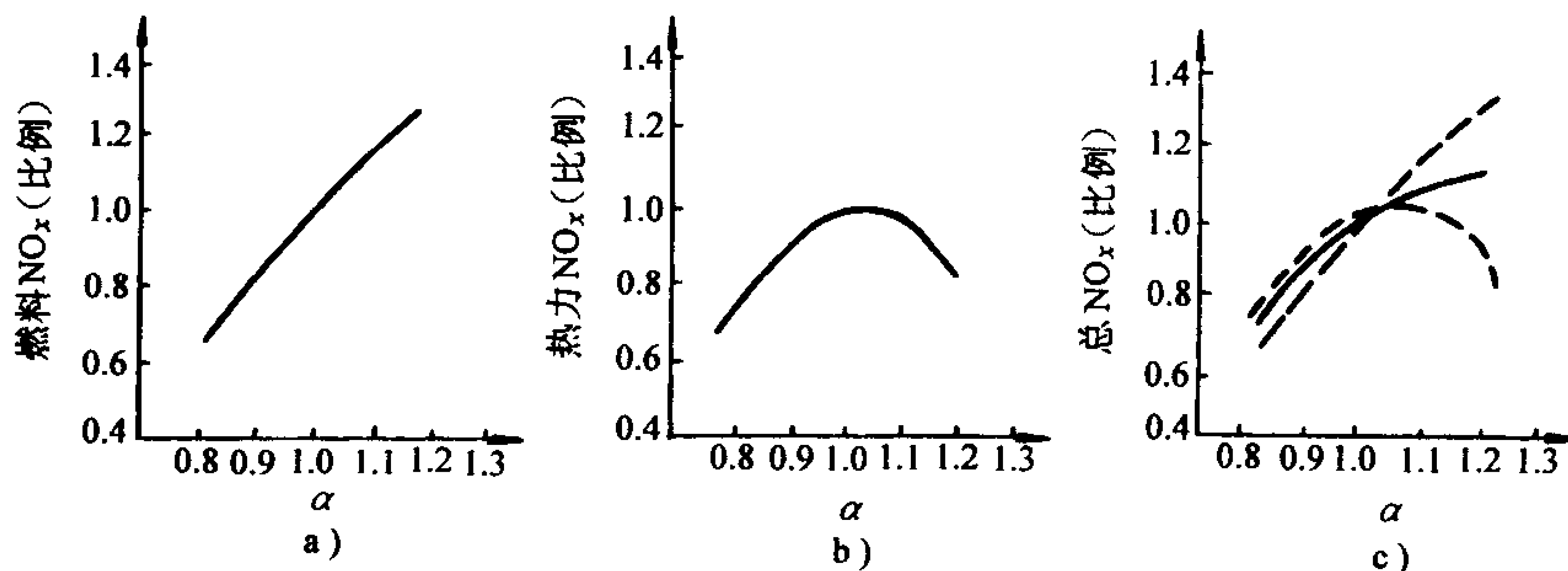


图 9-27 过剩空气系数对 NO_x 生成的影响

9.7.3.4 预热空气温度对 NO_x 生成的影响

研究表明，如果提高空气预热温度，则煤粉着火提早，这样可提高炉内的

温度水平，使热力 NO_x 增加，而且由于提高了燃烧初始区的温度水平，促使挥发分的大量析出，因而挥发分 NO_x 大量增加。所以，空气温度越高，总的 NO_x 是增加的。

9.7.3.5　燃料性质对 NO_x 生成的影响

燃料性质对 NO_x 生成产生影响的主要是挥发分含量、含氮量和燃料水分。当燃煤挥发分增加时，由于着火提早，温度峰值和平均温度均会有所提高，故热力 NO_x 增加；又由于前述燃料 NO_x 中挥发分含量提高燃料 NO_x 亦略有提高，则总的 NO_x 随挥发分的增加而增加。

燃料含氮量对 NO_x 的影响是非常明确的，含氮量增加，总的 NO_x 含量大致线性增加。

当燃煤中水分增加时，着火延迟。这样，一方面因挥发分燃烧前燃料与空气之间的混合增加，亦即着火处的氧浓度增加，而且燃料中的氮在着火段的停留时间增加，使 NO_x 的反应比较充分，故燃料 NO_x 增加。另一方面，燃煤水分增加，煤的发热量降低，炉内温度水平与温度峰值降低，故热力 NO_x 减少。通常，前者的影响较后者大，所以总的 NO_x 是随燃煤水分的增加而增加的。

9.7.3.6　煤粉细度对 NO_x 生成的影响

在不考虑低 NO_x 燃烧的情况下，煤粉越细 NO_x 越高，其原因为煤粉越细，被加热得越快，燃烧加快，因而炉内温度峰值和温度水平提高，热力 NO_x 增加。另外，煤粉加热快、温度峰值高，则释出的挥发分多，煤的燃尽度高，而且此时挥发分射流容易与空气混合，因而燃料 NO_x 增加。所以煤粉细度增加，总的 NO_x 是增加的。

9.7.4　流化床燃烧时 NO_x 的析出

流化床锅炉的一个很大的优点是可以有效地控制 NO_x 的排放，从表 9-1 可以看出，即使不采用低 NO_x 燃烧方式，流化床锅炉也可达到相当低的 NO_x 排放量。

流化床锅炉 NO_x 排放量较低的原因主要是低温燃烧，从热力 NO_x 生成的机理可知，在流化床燃烧的工作温度区域（850～920℃左右），热力 NO_x 是很低的，此时生成的主要是燃料 NO_x，而温度较低时燃料氮向 NO_x 的转化率也较低，这样总的 NO_x 就较煤粉炉低得多。

流化床特别是循环流化床锅炉，其氮氧化物排放最主要的特性是其对燃料性质、床温和空气量的敏感性。在实际过程中，还会受到设计和运行因素的某种程度的影响。此外，由于燃烧装置设计结构、容量各不相同，即使燃用同一

煤种，NO_x 的排放水平也不会相同；在不同燃料间作出有明确的判断还存在不少困难，以至就某些特定因素的影响，不同的研究者提出了不同甚至完全相反的见解。图 9-28 给出了来自目前运行的大型电厂循环流化床锅炉的氮氧化物排放水平。

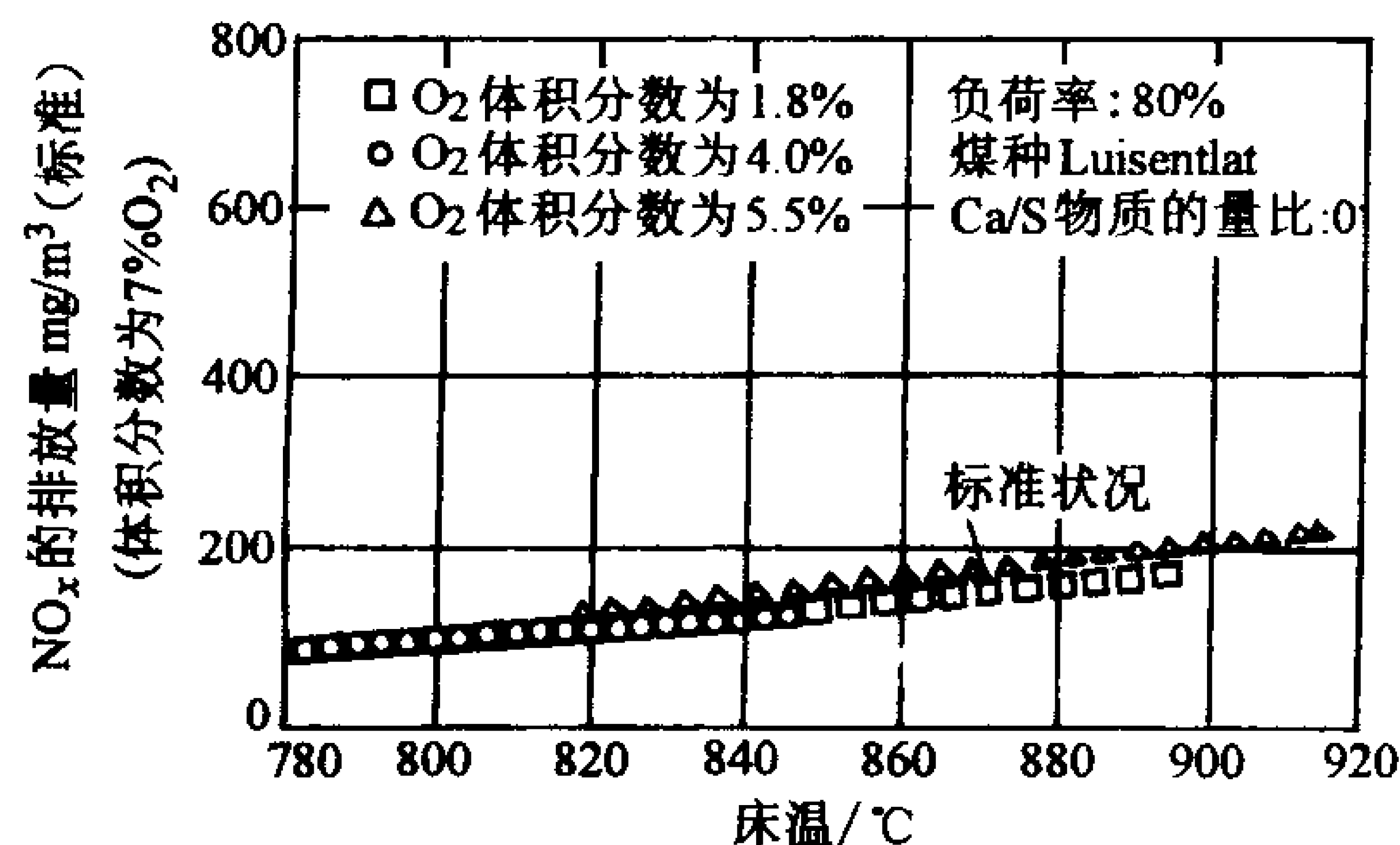


图 9-28 循环流化床锅炉的 NO_x 排放

9.7.4.1 温度对 NO_x 生成的影响

温度对氮氧化物排放的影响业已取得共识。由图 9-28 可明显看出，随着运行床温的提高，NO_x 排放量将升高，这意味着，可以通过降低床温来控制 NO_x 排放量。另一方面，运行床温的控制还受负荷及燃烧效率制约，床温过低则 CO 浓度很高，这尽管有利于 NO_x 的还原，却带来了化学不完全燃烧损失，而且 N_2O 的排放量亦可能增大。

在流化床锅炉运行工作范围内，NO_x 排放量随温度升高而升高的原因主要是挥发分氮的析出增大。

9.7.4.2 过剩空气系数对 NO_x 生成的影响

在流化床锅炉的工作参数范围内，过剩空气系数降低时，NO_x 和 N_2O 排放都下降（图 9-29）。另一方面，过剩空气系数很大时，对 NO_x 和 N_2O 排放影响大大减弱，因为 α 很小或很大时，CO 浓度会升高，这对 NO 和 N_2O 的还原和分解都有利。低氧燃烧（炉膛出口 O_2 的体积分数＜2%时）可减少 50%～75% 氮氧化物排放。但是机理性实验表明，即使燃烧区氧分压小于 1Pa，也不能完全消除氮氧化物。

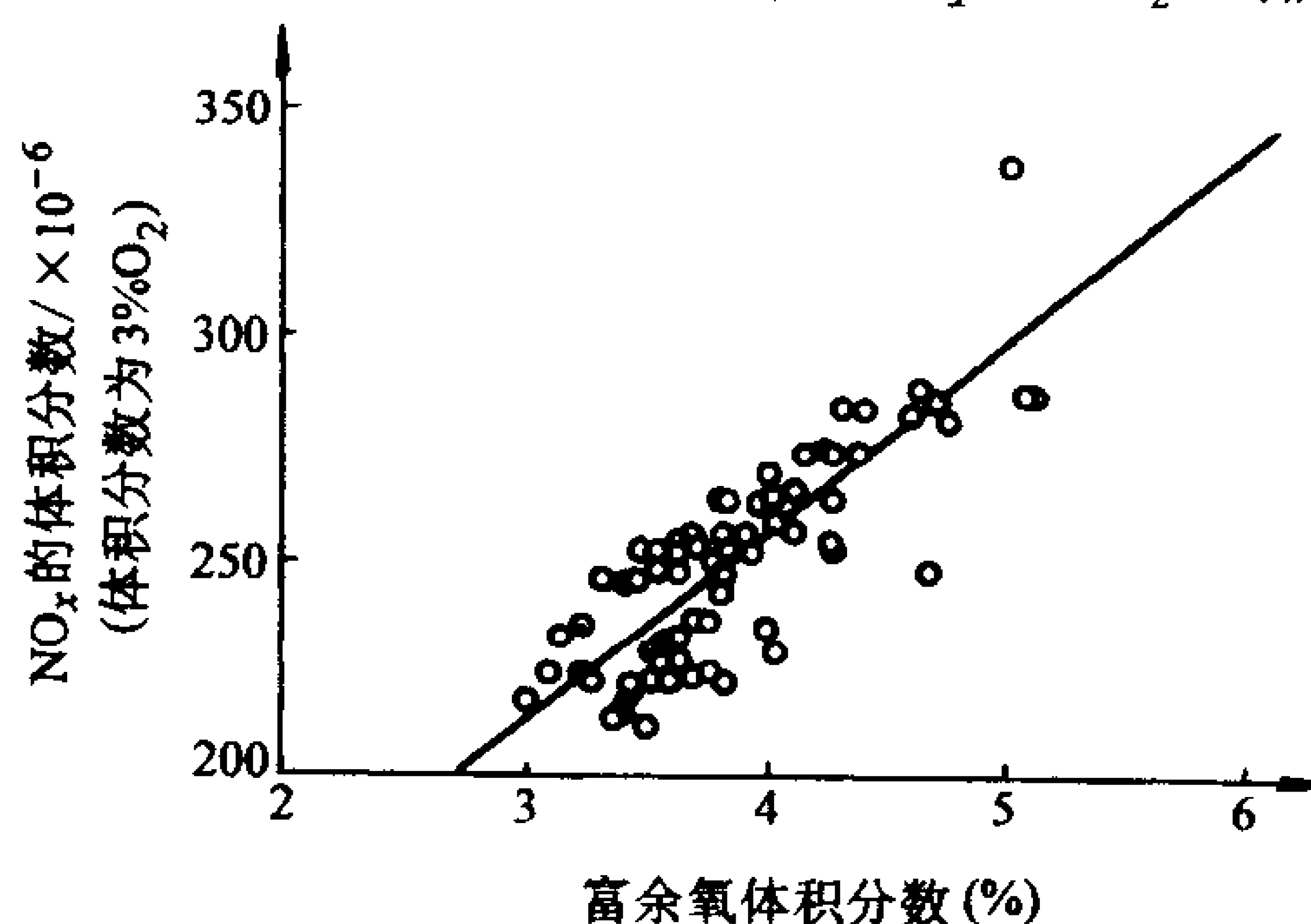


图 9-29 循环流化床中过剩空气量对 NO_x 排放量的影响

分段燃烧对降低氮氧化合物排放很有好处。一般地，二次风从床面上一定距离给入较好，二次风过低引入则对氮氧化物排放影响甚小。随着二次风率增大，或一次风率减小，NO_x 生成量也随之下降，并在某一分配下达到最低点。值得注意的是，实施分段燃烧时 SO_2 和 CO 排放也将不同程度地下降，因此毫无疑问，这是一种安全可行的清洁燃烧运行方式。

9.7.4.3　脱硫剂对 NO_x 生成的影响

加石灰石等脱硫剂的直接目的是降低 SO_2 排放，然而它却对氮氧化物排放有明显影响，造成 NO 上升。这一基本格局对小型台架和工业流化床锅炉是一致的。究其原因，可归结为未反应石灰石对 NO_x 生成的催化作用，其反应物是床内的 NH_3。据估计，密相床内 NH_3 体积分数可达（150～200）$\times 10^{-6}$。许多研究者对床料对氮氧化物排放的作用作了大量研究，这些结果可归纳为：

1）纯 $CaSO_4$ 和硫酸盐化产物 $CaSO_4$ 对 NO_x 的生成没有明显作用；

2）富余 CaO 是燃料和注氨中的氮转化为 NO_x 和 N_2 的强催化剂，也是 CO、H_2 还原 NO_x 的强催化剂；

9.7.4.4　循环倍率对 NO_x 生成的影响

提高循环倍率对脱硫是很有益的，对降低 NO_x 排放也有帮助，因为提高循环倍率可以增加悬浮段的焦炭浓度，在两个竞争反应式（9-48）和式（9-49）的作用下，NO_x 排放量将降低，而 N_2O 排放量升高（图 9-30），但该过程对 N_2O 的选择性并不很强，即反应式（9-49）所占的份额并不太大。故总的来看，N_2O 的升高还是有限的，而且在很高的循环倍率下，NO 下降和 N_2O 升高的势头将会大大减弱甚至消失。

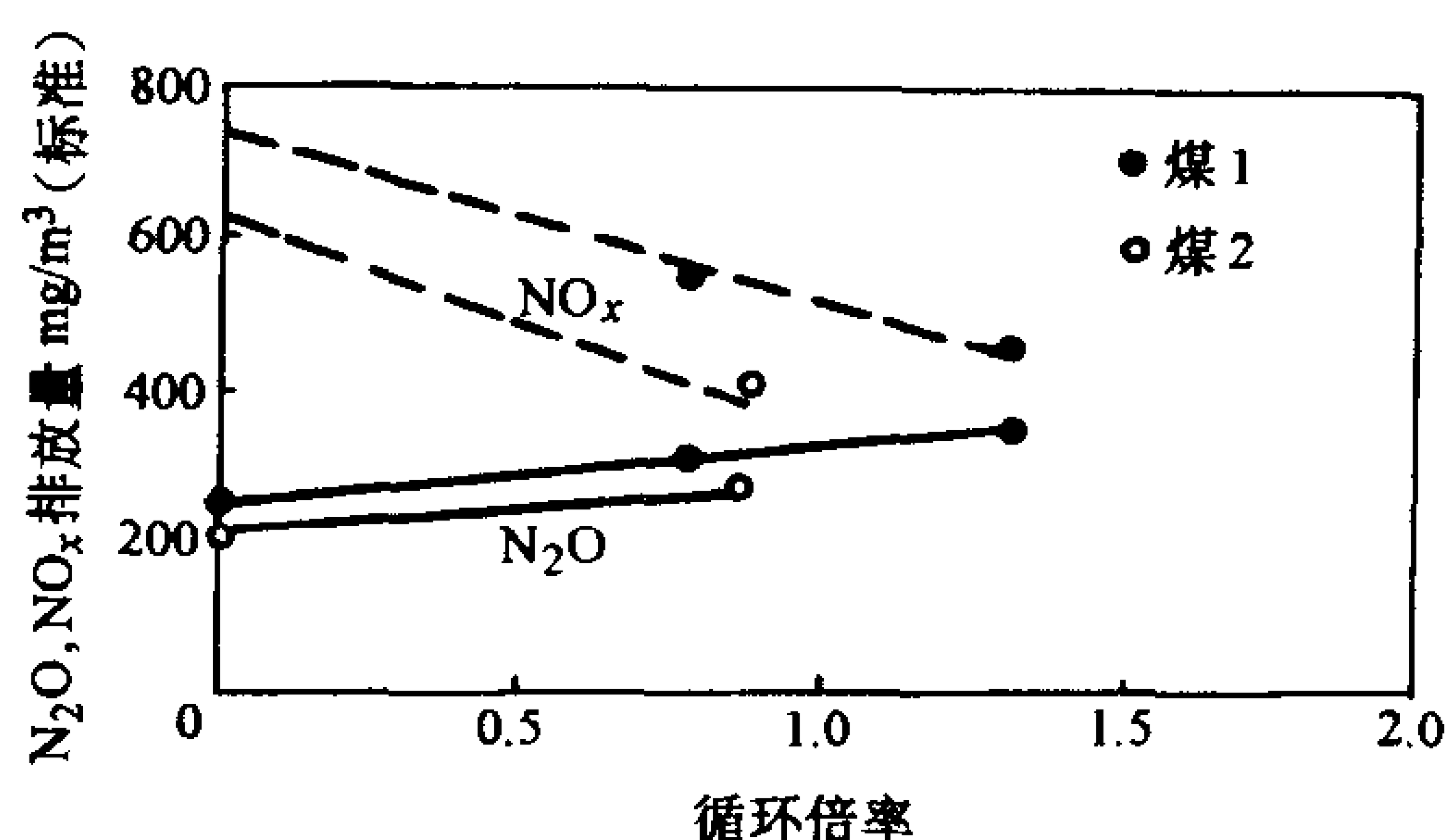


图 9-30　循环倍率对 NO_x 排放的影响

（$t=825$℃，$\alpha=1.2$，Ca/S 物质的量比 = 1.5）



$$C + NO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO \tag{9-48}$$



$$C + 2NO \rightarrow N_2O + CO \tag{9-49}$$

9.7.4.5　其他因素对 NO_x 生成的影响

燃料性质对流化床中 NO_x 生成及排放的影响是非常大的，9.4 节中已对此进行了较详细的讨论，该节中的主要结论可以适用于流化床燃烧。

负荷变化客观上可能改变 NO_x 及 N_2O 的排放水平，因为它同时了改变了床

温、燃烧效率和 CO 浓度，以及循环物料量和气固停留时间，这是一种综合性的影响。由图 9-31 可知，负荷上升时，也伴随着 NO_x 排放的提高，而 N_2O 的情况尚缺乏数据报道，但预期会有所降低或持平，因为 N_2O 主要受温度的影响。

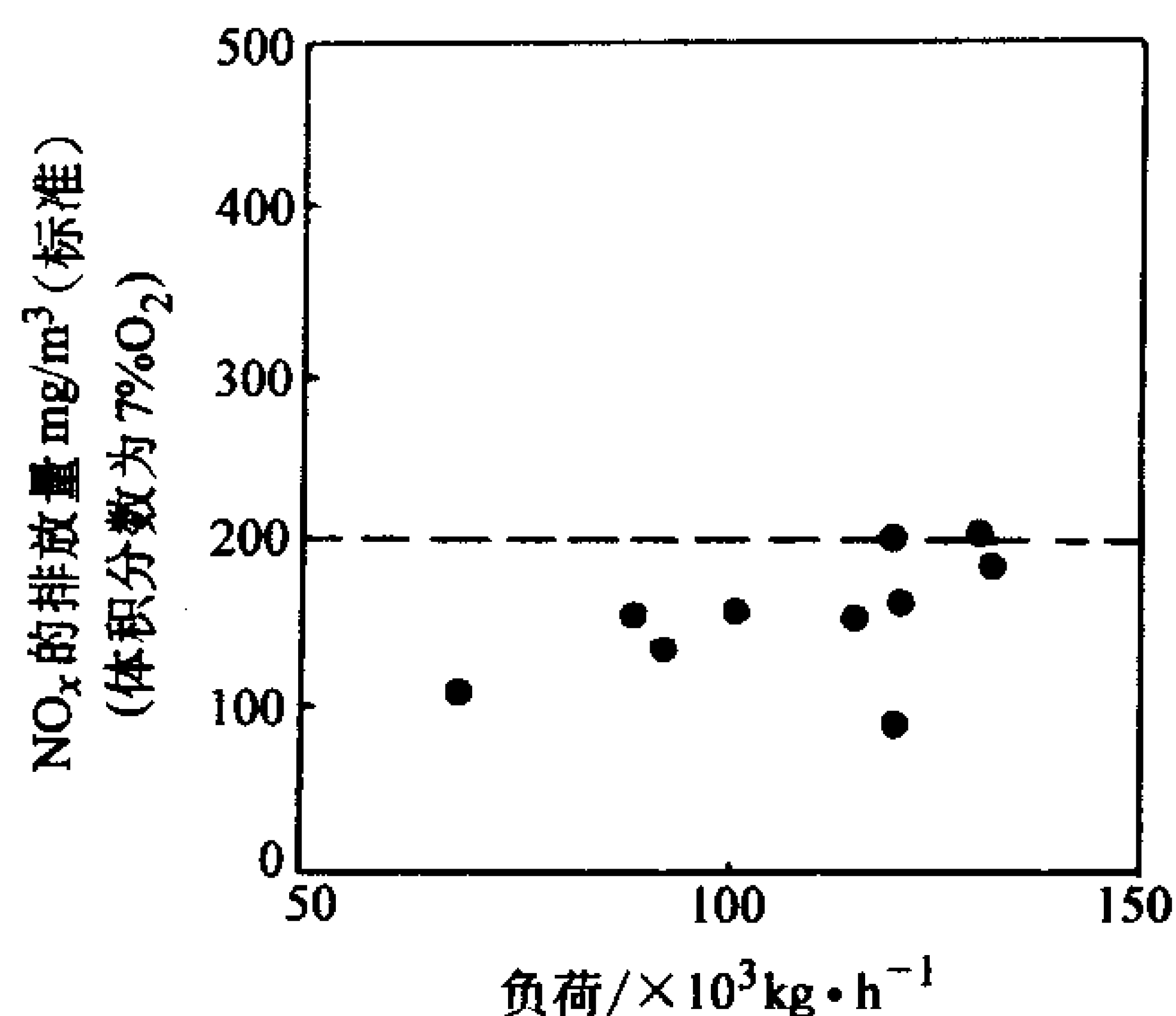


图 9-31 负荷变化对 NO_x 排放量的影响

在各种给煤方式中，前墙和返料回路密封器对半给煤时 NO_x 排放量最低，全部从回路密封器给入次之，全部从前墙给入时最高，而负压给煤时 NO_x 排放处于适中水平。由于负压给煤对脱硫最为有利，这种给煤方式获得了普遍运用。

9.7.5 燃煤锅炉内 NO_x 生成量的预测

从前面的介绍可以知道，有许多参数影响着 NO_x 的生成，诸如，燃料种类、燃烧方式、炉膛热负荷、燃烧器的设计与运行参数、炉膛结构及形状、火焰结构等，要综合考虑上述这些因素的影响进行理论计算是比较困难的，作为机理性的研究许多学者进行了全面的计算。前已述及，仅均相反应就在模型中考虑了 200 多个反应，但作为通常的工程应用，可以采用理论分析与实验修正的方法，得出简化后的 NO_x 计算公式，在设计中应用。

因为热力 NO_x 生成量主要取决于炉内温度分布；而燃料 NO_x 的生成量则取决于燃料含氮量及其转化率。快速 NO_x 很小可以忽略，因此，只要知道某种燃料的含氮量及其有关转化率的经验数据，以及炉内温度分布情况，便可大致估算 NO_x 的生成量。

最简单的是日本川崎重工给出的计算方法，采用式（9-9）计算热力 NO_x，燃料 NO_x 按燃料含氮量转化为 NO_x，其转化率为 η_N 即可算出。在具体计算时可以采用分区方法进行计算，在每个区中将热力 NO_x 和燃料 NO_x 相加即可求得总的 NO_x 生成量。

其他研究者也提出了经验、半经验的计算式，但也大同小异，这里介绍原苏联的煤粉炉 NO_x 计算标准。

该计算方法是在大量实验室与工业性实验研究的基础上得到的。它可根据燃烧器与炉子的设计参数直接进行计算求得。通常将 NO_x 排放量折算成 NO_2 浓度。

根据此方法，可按下式计算 NO_x 生成量 M：

$$M = B_j Q_{d,r} K_{NO_2} \quad (kg/s) \tag{9-50}$$

$$K_{NO_2} = c_{NO_2} \frac{V_y}{Q_{d,r}} \tag{9-51}$$

式中　B_j——计算燃料消耗量，单位为 kg/s；

$Q_{d,r}$——燃料发热量，单位为 MJ/kg；

K_{NO_2}——折算成 NO_2 的比排放量，单位为 kg/MJ；

c_{NO_2}——当过剩空气系数为 α 时烟气中 NO_2 浓度，单位为 mol/m^3；

V_y——在标准状态和相同 α 时的烟气体积，单位为 m^3/mol。

式（9-51）中的 K_{NO_2} 是由热力 NO_x 与燃料 NO_x 两部分组成，即

$$K_{NO_2} = K_{NO_2}^F + K_{NO_2}^T \tag{9-52}$$

$$K_{NO_2}^F = kN_r \cdot \xi_{\alpha r} \cdot \xi_{\alpha 1} \cdot \xi_y \cdot \xi_T \cdot \xi_m \cdot \xi_s \tag{9-53}$$

$$N_r = 10N_{ar}/Q_{d,ar}$$

式中　$K_{NO_2}^F$、$K_{NO_2}^T$——分别表示燃料 NO_x 与热力 NO_x 的比排放量，单位为 kg/MJ；

N_r——燃料折算含氮量，单位为 kg/MJ；

N_{ar}——燃料氮质量百分数（收到基），用%表示。

式（9-53）中的系数都是量纲为一的。

煤粉气流在温度为 1700±30K，过剩空气系数 $\alpha = 1.0 \pm 0.05$ 的工况下预混燃烧，当煤的干燥无灰基含氮量 $N_{daf} = 0.6\% \sim 3.0\%$ 时，NO_2 与煤中含氮量呈线性关系，这时 $k = 0.7$。

在燃用不同燃料的炉子上，改变燃烧初始段平均氧浓度（$\bar{O}_2$）的实验结果表明，烟气中 NO_x 浓度随氧浓度的平方而增加。而当燃烧器的过剩空气系数 α_r 在 0.9～1.30 时，试验得到的燃烧初始区平均氧浓度 $\bar{O}_2$ 与 α_r 呈线性关系。而且，旋流燃烧器的 $\bar{O}_2$ 值较直流燃烧器大。因此，考虑 α_r 对 NO_2 影响的系数，可按下式计算：

对于旋流燃烧器

$$\xi_{\alpha r} = (0.35\alpha_r + 0.4)^2 \tag{9-54}$$

对于直流燃烧器

$$\xi_{\alpha r} = (0.53\alpha_r + 0.12)^2 \tag{9-55}$$

煤粉火焰中，挥发分的着火和燃烧是在一次风中进行的，二次风是逐渐混入到着火的煤粉气流中去，所以一次风率对 NO_x 有直接的影响。实验表明，当

一次风率 α_1 在 0.24～0.41 之间变化时，考虑一次风率的量纲为一的系数 $\xi_{\alpha 1}$ 可按下式计算：

$$\xi_{\alpha_1}=1.73\alpha_i+0.48 \tag{9-56}$$

将再循环烟气经燃烧器与一次风一起送入炉内，因降低了温度水平和一次风中氧浓度，故 NO_x 减少。为考虑一次风中再循环烟气对 NO_x 的影响，引入量纲为一的系数 ξ_y：

$$\xi_y=1-0.016\sqrt{r} \tag{9-57}$$

式中 r—再循环率，用（%）来表示。

式（9-57）适用于 $r=1\%\sim30\%$。

为研究温度对燃料 NO_x 的影响，在温度 1250～1800K 范围内进行的实验结果表明，NO_x 浓度与 NO_x 生成区段最高温度的 1/3 次方成比例，而 NO_x 生成区段的最高温度约为强烈燃烧区后的温度 T''_p 的 0.9 倍。因此，在式（9-53）中引入考虑燃料 NO_x 生成区段最高温度影响的量纲为一的系数 ξ_T：

$$\xi_T=0.11\times\sqrt[3]{T''_p-1100} \tag{9-58}$$

二次风对一次风和煤粉混合物的混合强度取决于火焰旋流度（对于旋流燃烧器）、燃烧器出口的二次风速与一次风速的比值等因素。为了考虑燃烧初始段混合强度对 NO_x 的影响，引入量纲为一的修正系数 ξ_m。

对旋流燃烧器：

$$\xi_m=0.4\ (w_2/w_1)^2+0.32 \tag{9-59}$$

式中 w_1、w_2——分别表示旋流燃烧器出口截面上的一次风速和相接触的二次风速，单位为 m/s。式（9-59）适用于 $1\leqslant w_2/w_1\leqslant1.7$ 的情况。

在燃用烟煤的四角切圆炉膛上实验表明，ξ_m 与直流燃烧器的速度比成线性关系：

$$\xi_m=0.98\ (w_2/w_1)\ -0.47 \tag{9-60}$$

式（9-60）适用于 $1.5\leqslant w_2/w_1\leqslant2.4$ 的情况。

对不同旋流强度的实验表明，当旋流度在 0～5 范围内变化时，NO_x 浓度变化不大。因此，式（9-53）中为考虑火焰旋流度对燃料 NO_x 生成量影响的量纲为一的系数 ξ_s 取为 1.0。

计算热力 NO_x 时，采用捷里道维奇机理得到的煤气和空气混合物燃烧时 NO_x 生成速度方程。在式中，逆反应速度忽略不计，并将最高温度和最高温度区段上氧浓度值取为定值，则热力 NO_x 可以写成：

$$K_{NO_2}^{T}=A\frac{\sqrt{\frac{\alpha''_p-1}{\alpha''_p}\exp\left(-\frac{64500}{T''_p}\right)}}{\sqrt{T''_p}} \tag{9-61}$$

$$\alpha''_p\approx\alpha_{0p}+\frac{1}{2}\Delta\alpha_1 \tag{9-62}$$

式中　α''_p——表示强烈燃烧后的过剩空气系数；

α_{0p}——表示燃烧器有组织送入的过剩空气系数；

$\Delta\alpha_1$——表示从炉子下部来的漏风；

T''_p——表示强烈燃烧区后的温度，单位为 K，它是一个与制粉方法、煤粉质量、炉子结构特性（卫燃带数量、强烈燃烧区热负荷等）有关的综合参数。

A——是一量纲为一的系数，用来修正 T''_p 和 $\sqrt{(\alpha''_p-1)/\alpha''_p}$，该值假定不变，而实际上在生成热力 NO_x 区域内，其温度和氧浓度是变化的，并考虑该区域内停留时间的影响。该系数可由实验求得。

式（9-61）的最后形式是

$$K_{NO_2}^{T}=1.54\times10^{15}\sqrt{\frac{\alpha''_p-1}{\alpha''_p}\exp\left(-\frac{64500}{T''_p}\right)}\Bigg/\sqrt{T''_p} \tag{9-63}$$

式（9-63）适用于 $1.05\leqslant\alpha''_p\leqslant1.4$，$T''_p\leqslant2050K$。若 $T''_p<1800K$，则 $K_{NO_2}^{T}$ 可忽略不计。

9.8　降低 NO_x 排放的措施

根据前面几节的介绍可知，降低 NO_x 的生成及排放有许多方法，主要的方法可以有：

1）**减少燃料周围的氧浓度**。包括：减少炉内过剩空气系数以减少炉内空气总量；或减少一次风量和减少挥发分燃尽前燃料与二次风的掺混，以减少着火区段的氧浓度；

2）在氧浓度较低的条件下，**维持足够的停留时间**，使燃料中的氮不易生成 NO_x，而且使已生成的 NO_x 经过均相或多相反应而被还原分解。

3）在空气过剩的条件下，降低温度峰值，减少热力 NO_x，如采用降低热风温度和烟气再循环等。

4）加入还原剂，使还原剂生成 CO、NH_3 和 HCN，它们可将 NO_x 还原分解。

实际工艺过程为空气分级燃烧、燃料分级燃烧、浓淡偏差燃烧、低氧燃烧、

烟气再循环和添加还原剂的方法等，下面具体介绍其机理。

9.8.1　空气分级降低 NO_x 排放

空气分级燃烧降低 NO_x 是几乎所有的燃烧方式均采用的技术，其基本的设想是希望避免开图 9-26 和图 9-27 中温度过高及过剩空气系数在 NO_x 生成区处于较高的区域，从而降低 NO_x 生成。

分级燃烧的原理如图 9-32 所示。

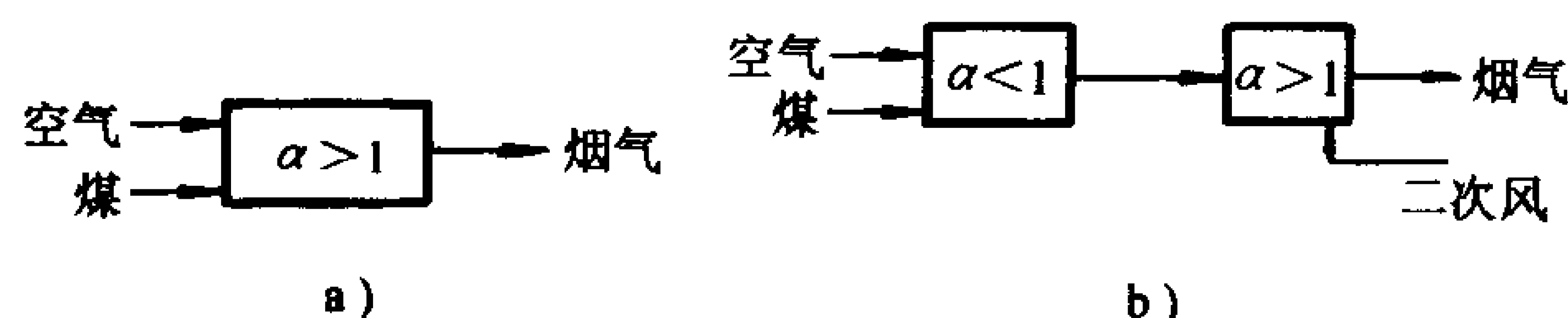


图 9-32　分级燃烧原理

a) 不分级（均一燃烧）　b) 分级（两级）燃烧

将燃烧用的空气分两阶段送入，首先，将理论空气量的一定比例从燃烧器送入，使燃料在先缺氧后富氧的条件下燃烧，燃料燃烧速度和燃烧温度降低，燃烧生成 CO；而且燃料中氮将分解生成大量的 HN、HCN、CN、NH_3 和 NH_2 等，它们相互复合，即


$$xN + xN \rightarrow N_2 + \cdots \tag{9-64}$$


$$N + N \rightarrow N_2 \tag{9-65}$$

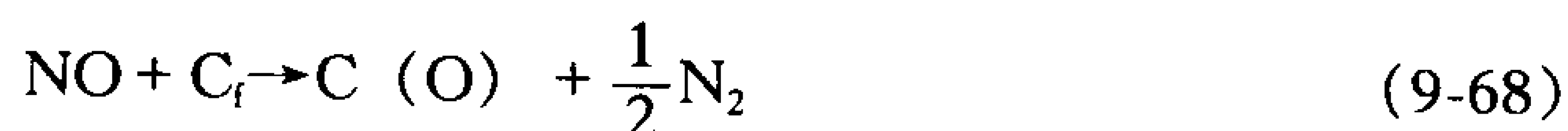
或将已有的 NO_x 还原分解，因而抑制了燃料 NO_x 的生成。然后，将燃烧用空气的剩下部分以二次风形式送入，使燃料进入空气过剩区域（作为第二级）燃尽。虽然这时空气量多，但由于火焰温度较低，所以，在第二级内也不会生成较多的 NO_x，因而总的 NO_x 生成量是降低的。

含燃料氮的燃料采用空气分级燃烧时，单相及多相催化也是很重要的。CO 的存在将导致 NO 的快速减少，这可能是由于催化增强的多相反应所致。上述情况可能由于灰的催化作用而在 CO 和 NO 之间直接发生，或者借助于把 CO 转变成 CO_2 的化学吸附氧而间接发生。有效活性表面上，NO 系统由于氧原子的化学吸附而被还原，并按下述方程反应：


$$CO + NO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2 \tag{9-66}$$

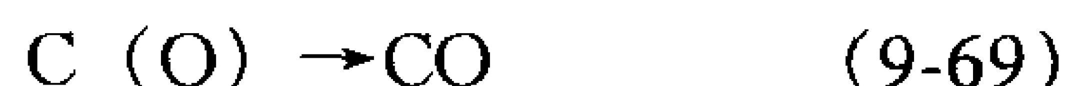

$$CO + C(O) \rightarrow CO_2 + C_f \tag{9-67}$$

上述反应实际按下述方程进行：


$$NO + C_f \rightarrow C(O) + \frac{1}{2}N_2 \tag{9-68}$$

式中　C_f 和 C（O）——分别表示碳表面和吸附氧的碳表面。

高温时，多相催化反应作用显著减弱，这很可能是由于氧的吸附能力减弱而造成的。



$$C\ (O)\ \rightarrow CO \qquad (9\text{-}69)$$

多相催化的 NO 还原作用取决于灰的含量和灰的成分，随燃料种类的不同而不同。采用空气分级燃烧一般有二类，一类是燃烧室内的分级燃烧，另一类是单个燃烧器的分级燃烧。在流化床锅炉中肯定采用燃烧室内的分级燃烧，而且燃烧分级中一、二次风的比例可高达 50%:50%，而悬浮燃烧方式二者均可采用，但一般空气分级系数较小，一、二次风的比例一般为 80%:20%左右。

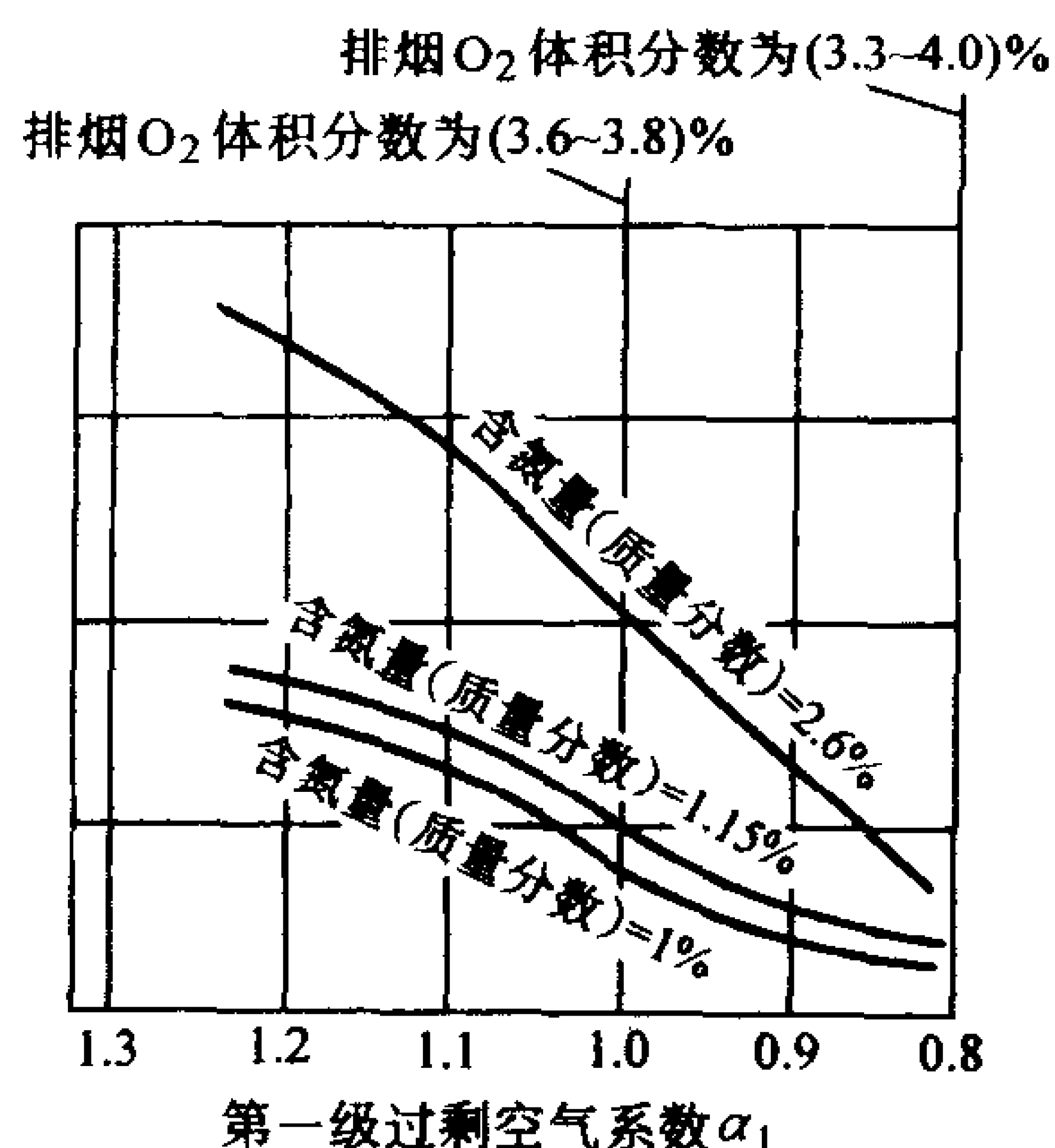


图 9-33　空气分级降低 NO_x 排放

图 9-33 给出了空气分级燃烧时降低 NO_x 的排放效果测试值，由图可见，在燃烧所用空气量保持一定，第一级过剩空气系数 α_1 降低时，NO_x 生成量是随之降低的。$\alpha_1=0.8$ 时，其 NO_x 生成量比一般燃烧工况约降低 50%，而这时燃烧仍很稳定。

9.8.2　燃料分级降低 NO_x 排放

燃料分级，也称为“再燃烧”或“炉内 NO_x 还原”，是把燃料分成两股或多股燃料流，这些燃料流将进入后面有燃尽区的三个燃烧区。第二燃烧区通常称为再燃烧区，可被认为是 NO 的还原区，按 $\alpha<1$ 运行第二级是非常重要的。NO_x 的还原作用将受过剩空气量、还原区温度以及在第一燃烧区中停留时间的影响，其原理图可参见图 9-34。

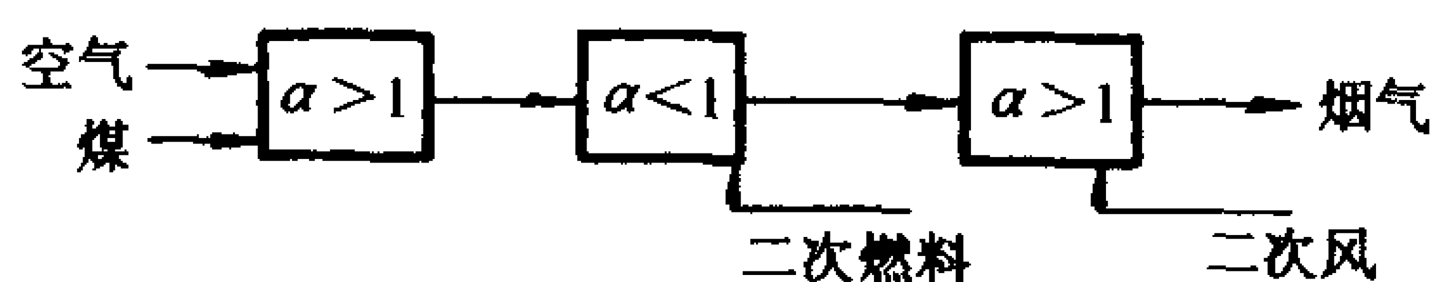
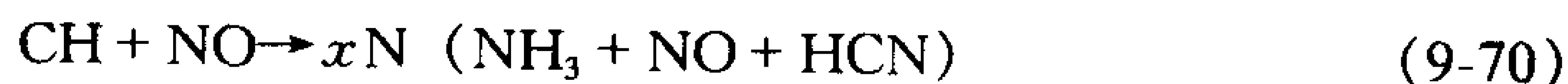


图 9-34　燃料分级示意图

在一次燃烧区生成物中有 NO、CO_2、H_2O、SO_2、灰和 O_2。在再燃烧区中，生成的碳氢基团 CH，与一次燃烧区生成的 NO 反应为

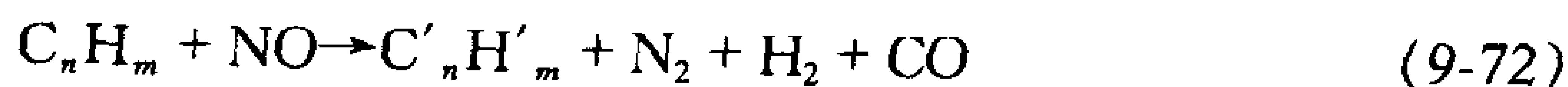


$$CH+NO\rightarrow xN\ (NH_3+NO+HCN) \qquad (9\text{-}70)$$



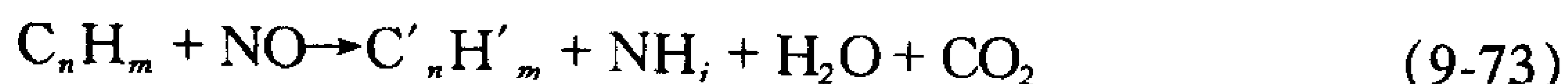
$$xN+NO\rightarrow N_2+xN \qquad (9\text{-}71)$$

例如 C_nH_m：



$$C_nH_m+NO\rightarrow C'_nH'_m+N_2+H_2+CO \qquad (9\text{-}72)$$

或



$$C_nH_m+NO\rightarrow C'_nH'_m+NH_i+H_2O+CO_2 \qquad (9\text{-}73)$$

这一情况表明，在还原区中，可以将 NO 还原成 N_2，此外，也产生了像 NH_i 的氮化合物。但前者的作用是主要的，NO_x 有 70%～90%还原成 N_2。

在燃尽区中，xN 氧化成 NO 或 N_2。例如



$$C'_nH'_m + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (9\text{-}74)$$



$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (9\text{-}75)$$



$$NH_i + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O \quad (9\text{-}76)$$



$$NH_i + O_2 \rightarrow NO + H_2O \quad (9\text{-}77)$$

由此可以看出，在燃尽区，仍有一部分还原区产物又被氧化成 NO。综合上述效果，这种方法可使 NO 减少 50%或更低。

图 9-35 是采用甲烷作为再燃燃料时，燃料分级降低 NO_x 排放的示意图。从图中可以看出，当在第二段中加入 CH_4 后，NO_x 大大减少。进入燃尽区后，NO_x 稍有增加，但与不采用再燃烧法相比，NO_x 明显地降低了。在其中，还原区对降低 NO_x 起了重要的作用。还原区中还原作用与反应温度、初始 NO 浓度、反应时间以及还原区内过剩空气系数等因素有关。

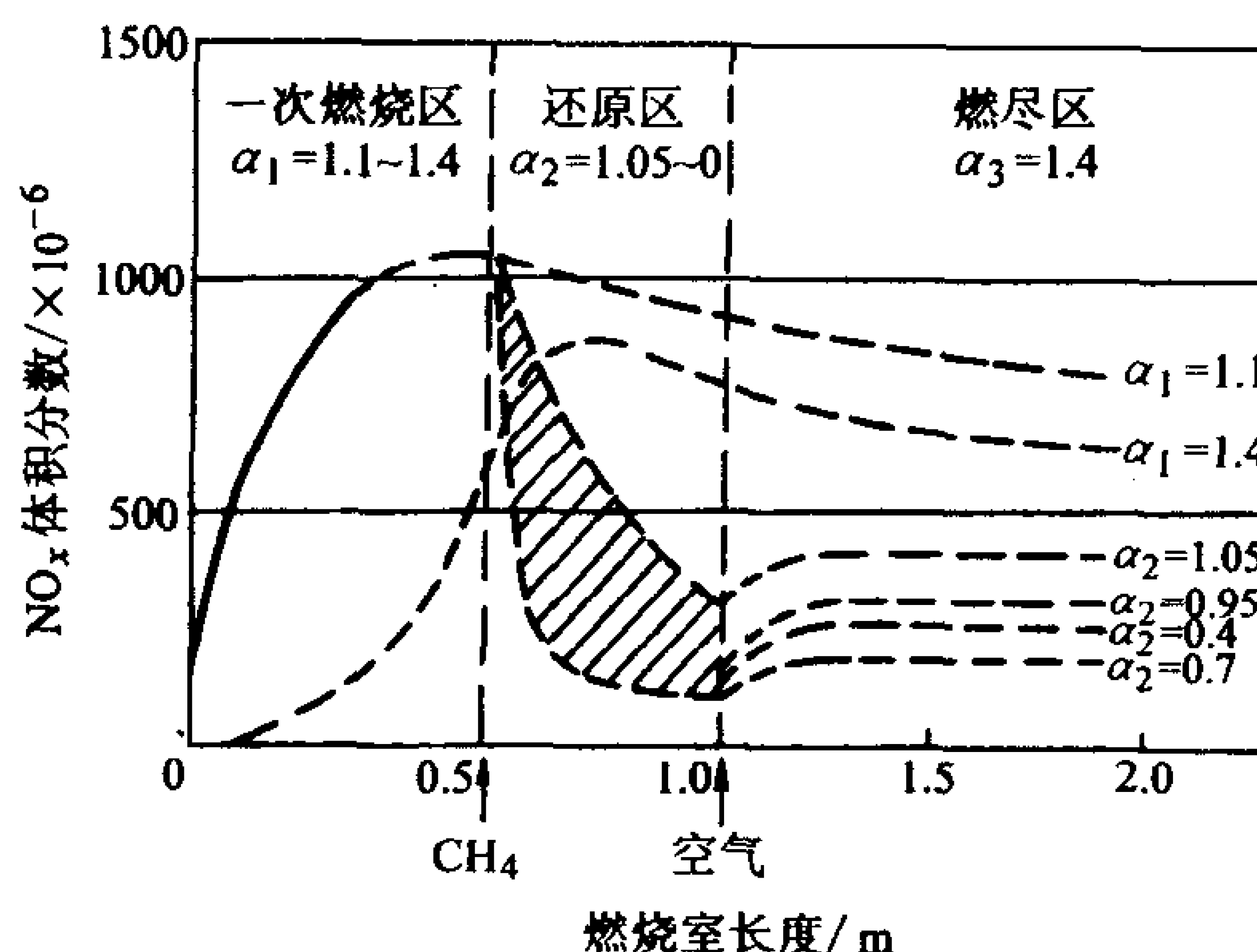


图 9-35　燃料分级降低 NO_x 排放示意

若比较空气分级和燃料分级这两种降低 NO_x 的有效手段，一般认为空气分级是一种非常简单易行的方法，而且效果亦非常确定，但要达到很低的 NO_x 排放量效果不是最佳，其主要原因是焦炭氮会从第一级携带到燃尽段。而燃料分级由于在第一段中以空气过剩燃烧能导致第一级中燃料的燃尽，因此具有一种减少 NO_x 排放量的较大的综合潜力，其效果非常明显。

9.8.3　低氧燃烧降低 NO_x 排放

低氧燃烧是在炉内总体过剩空气系数 α 较低的工况下运行。由图 9-27 可知，对于燃气与燃煤的扩散火焰，NO_x 最大值处在 $\alpha>1$ 区域，故当 α 减少时，NO_x 减少。

对于每一个具体的锅炉，过剩空气系数 α 对 NO_x 的影响不尽相同，因而在采用低氧燃烧时，NO_x 降低的程度也不相同。

实际锅炉采用低氧燃烧法时，不仅降低 NO_x，而且锅炉排烟热损失减少，对提高锅炉热效率有利；但是，CO、C_nH_m 和烟黑等有害物质也相应增加，飞

灰中可燃物质也可能增加，使燃烧效率降低。因此在确定低 α 范围时，必须兼顾燃烧效率，锅炉效率较高和 NO_x 等有害物质最少的要求。

组织低氧燃烧时，必须组织好炉内的空气动力场，使燃料和空气均匀分配，充分混合，若锅炉运行中保证排烟过剩空气系数在 1.25～1.30 左右则 CO 浓度亦不会太高，NO_x 排放亦较低。

9.8.4 烟气再循环降低 NO_x 排放

将部分低温烟气直接送入炉内，或与空气（一次风或二次风）混合后送入炉内。因烟气吸热和稀释了氧浓度，使燃烧速度和炉内温度降低，因而热力 NO_x 减少。因此，烟气再循环法特别适用于燃用含氮量少的燃料。对于燃气锅炉，NO_x 降低最显著，可减少 20%～70%；对于燃油和燃煤锅炉，效果要差些。燃用重油时，NO_x 减少 10%～50%，液态排渣煤粉炉降低 10%～25%，固态排渣煤粉炉 NO_x 的降低量在 15%以下。在燃用着火困难的煤时，受到炉温降低和燃烧稳定性降低的限制，故不宜采用。

采用燃料分级燃烧时，烟气再循环一般用于输送二次燃料。烟气再循环的缺点是，由于大量烟气流过炉膛，缩短了烟气在炉内的停留时间。此外，电耗增加而影响经济性。

烟气再循环的效果不仅与燃烧种类有关，而且与再循环烟气量有关。再循环烟气量一般以**烟气再循环率** r 来表示，它是**再循环烟气量与无再循环时的烟气量的比值**，即

$$r = \frac{\text{再循环烟气量}}{\text{无再循环时烟气量}} \times 100 \quad (\%) \tag{9-78}$$

图 9-36 所示为不同燃料的 NO_x 降低率与烟气再循环率 r 的关系。可以看出，当再循环率 r 增加时，NO_x 减少。其减少程度与燃料和炉型有关。r 值太大，炉温降低太多，燃烧不稳定，化学与机械不完全燃烧热损失增加。因此，烟气再循环率 r 一般不超过 30%。一般大型锅炉限制在 10%～20%，这时 NO_x 降低 25%～35%。

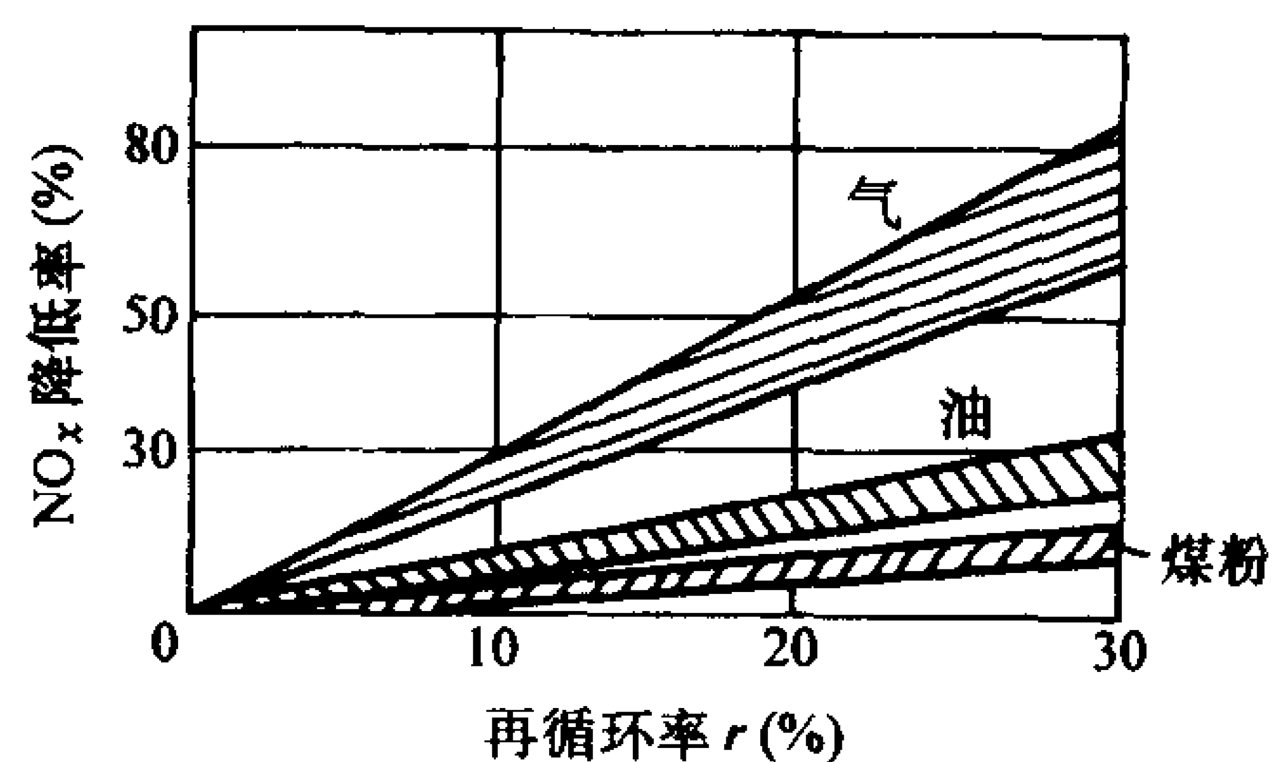


图 9-36　再循环率与 NO_x 降低的关系

9.8.5 浓淡偏差燃烧

浓淡偏差燃烧是基于上述过剩空气系数 α 对 NO_x 的变化关系，使部分燃料

在空气不足下燃烧，即**燃料过浓燃烧**；另一部分燃料在空气过剩下燃烧，即**燃料过淡燃烧**。无论是过浓燃烧或过淡燃烧，燃烧时 α 都不等于1，前者 $\alpha<1$，后者 $\alpha>1$，故又称非化学计量数配比燃烧或偏差燃烧。

燃料过浓部分，因氧气不足，燃烧温度不高，所以燃料 NO_x 和热力 NO_x 值均不高。燃料过淡部分，因空气量很大，燃烧温度降低，使热力 NO_x 降低。

因此，这种方法只要在总风量不变时，调整上下喷口的燃料与空气的比例，然后保证浓淡两部分燃气充分混合并燃尽。方法较简单，NO_x 显著减少。

浓淡偏差燃烧的另一意义是在燃烧中可以作为强化着火，稳燃的方法同时采用，这样可以调节浓淡情况达到稳燃和降低 NO_x 的作用，目前在电站锅炉中获得了广泛的应用。

9.8.6 烟气脱硝

实验证明，采用改进燃烧技术来控制 NO_x，其效果较好，但 NO_x 降低率不超过75%（燃煤锅炉）或50%（燃油锅炉）。要进一步降低 NO_x 排放，必须采用**烟气脱硝技术**。

烟气脱硝技术是根据NO具有氧化、还原和吸附的特性而采取的措施。**NO的氧化法**，也称湿法，即NO先氧化成 NO_2，然后，NO_2 溶于水而变成硝酸。**NO的还原法**，又称为干法，是将NO和 NO_2 用还原剂（NH_3、CH_4、CO和 H_2 等）还原成 N_2。

9.8.6.1 还原法脱硝

还原法脱硝一般是向锅炉（炉膛或尾部受热面）喷射还原剂，将 NO_x 还原为 N_2，一般有氨选择性催化还原法和选择性非催化还原法两大类。

1. 氨选择性催化还原法（SCR）

这种方法是采用氨（NH_3）作为还原剂，将 NO_x 还原为 N_2。NH_3 有选择性，它只和NO发生作用，而不与烟气中的氧进行反应。如果采用其他还原剂（如 CH_4、CO和 H_2 等），它们还和氧起反应，因而会消耗更多的还原剂，并使烟温升高。所以说，具有选择性的还原剂要比无选择性的好。反应式表述如下：



$$2NH_3+5NO_2 \rightarrow 7NO+3H_2O \tag{9-79}$$



$$4NH_3+6NO \rightarrow 5N_2+6H_2O \tag{9-80}$$

当烟气中有少量 O_2 时，将促使 NH_3 与NO进行反应，反应式表述如下：



$$4NO+4NH_3+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O \tag{9-81}$$

无催化剂时，这个反应的最佳温度为900～1000°C，若高于此温度，则很大部分 NH_3 将变成 NO_x；若低于此温度，则其反应速度很小。采用催化剂时，其反应的温度可控制在300～400℃，相当于将 NH_3 喷入锅炉省煤器与空气预热器

之间的烟气中。此时可得到 80%～90% 的脱硝率（NH_3/NO_x 物质的量比为 0.85～0.95）。

通常还原反应在低温下的反应速度很低，为了加快其反应速度，可以加入催化剂。对催化剂的要求是活性高、寿命长、经济上合算和不产生二次污染。通常采用以二氧化钛为基体的碱金属催化剂，其最佳烟温为 300～400℃，即相当于锅炉省煤器出口处。烟温低于 300℃ 时，NH_3 与烟气中 SO_3 反应生成一种粘结的液体——硫酸氢铵（NH_4HSO_4），沉积于催化剂上，使其活性降低。

至于 NH_3 的用量，如果 NH_3 太少，不能达到预期的脱硝效果；NH_3 太多，也没有必要，而且会造成 NH_3 漏泄。目前，NH_3 漏泄量（反应器出口处 NH_3 体积分数）可控制在 5×10^{-6}以下。

2. 选择性非催化还原法（SNR）

选择性非催化还原方法一般采用炉内喷氨（NH_3）、尿素（$CO(NH_2)_2$）或氢氨酸（$HCNO)_3$ 作为还原剂，还原 NO，其原理与前述的 SCR 方法相同，所不同的是不用催化剂，还原剂的喷入点一般处于高温区。该方法由于不用催化剂，故设备和运行费用较少，但还原剂消耗量较大。并要保证反应温度和停留时间，其脱硝率比 SNR 法较低一些，为 50%～80%。

9.8.6.2　氧化法脱硝

氧化法脱硝也称为**湿法脱硝**，主要是通过氧化剂如 O_3、ClO_2 或 $KMnO_4$ 将 NO 氧化为 NO_2，NO_2 然后被水或碱性溶液吸收，从而实现脱硝。

1. 臭氧氧化吸收法

采用 O_3 使 NO 氧化，然后用水溶液吸收。即



$$NO + O_3 = NO_2 + O_2 \tag{9-82}$$



$$2NO + O_3 = N_2O_5 \tag{9-83}$$



$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 \tag{9-84}$$

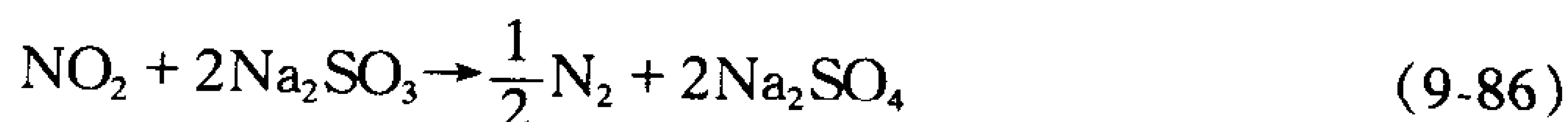
生成物 HNO_3 经浓缩可得到质量分数为 60% 的硝酸。实践表明，该法不会将其他污染物带入反应系统中，而且采用水作吸收剂比较便宜。但是，臭氧要用高电压制取，故耗电量大，费用大。

2. ClO_2 气相氧化吸收还原法

用 ClO_2 将 NO 氧化成 NO_2，然后用 Na_2SO_3 水溶液吸收，使 NO_x还原成 N_2，其反应式为

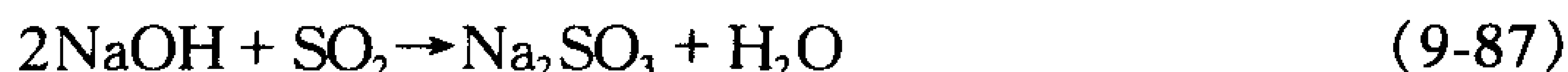


$$2NO + ClO_2 + H_2O \rightarrow NO_2 + HNO_3 + HCl \tag{9-85}$$



$$NO_2 + 2Na_2SO_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 2Na_2SO_4 \tag{9-86}$$

ClO_2 可以再生。脱硝率可达 95%。加入 NaOH 后可同时脱硫，其反应式为：



$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O \qquad (9\text{-}87)$$

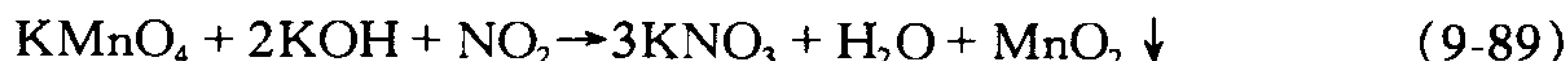
生成物 Na_2SO_3 供反应式（9-86）利用。

3. 过锰酸钾 $KMnO_4$ 液相氧化吸收法

用 $KMnO_4$ 将 NO 氧化成 NO_2，然后将它固定生成硝酸盐，其反应式为



$$KMnO_4 + NO \rightarrow KNO_3 + MnO_2 \downarrow \qquad (9\text{-}88)$$



$$KMnO_4 + 2KOH + NO_2 \rightarrow 3KNO_3 + H_2O + MnO_2 \downarrow \qquad (9\text{-}89)$$

用此法产生 MnO_2 沉淀，易于分离再生，且副产品 KNO_3 可作化肥用。此方法的脱硝率为 90%～95%，但 $KMnO_4$ 价格较贵。

在上述各种方法中，以氨选择性催化还原法应用较多一些。

9.9 燃烧过程中 N_2O 的生成及控制

近年来，燃烧过程中氧化亚氮（N_2O）的排放引起了较大的重视，这是由于 N_2O 对大气环境的破坏作用为人们所日益了解。N_2O 能破坏臭氧层和造成温室效应，N_2O 在对流层相当稳定（存活期达 150 年以上），因此不能像 NO_x 那样通过降雨返回地面，形成对流层的氮循环，虽然 N_2O 对人体没有很大的危害，也不会伤害作物，它的主要问题是对环境的直接作用或间接影响。

9.9.1 N_2O 的危害

9.9.1.1 各种燃烧过程中 N_2O 的排放

表 9-5 所示为各种燃烧过程中 N_2O 排放量，从表中可以看出，煤粉燃烧的方式的 N_2O 排放量较少。像煤粉燃烧一样，大型重油电站锅炉、天然气锅炉、燃气透平中 N_2O 排放极少，木材及废料燃烧中 N_2O 排放也较少。然而，流化床燃烧中，无论是鼓泡流化床、循环流化床还是增压流化床，N_2O 排放都较高。

燃煤流化床中 N_2O 的排放似乎与煤种有关。燃烧木头和废料时排放较低；燃烧泥煤、油页岩或褐煤时，排放稍高；而燃烧烟煤时，排放则相当高。

表中还示出了 NO_x 控制措施对 N_2O 排放的影响。低 NO_x 燃烧器中 N_2O 排放几乎无变化；用氨的选择性催化还原（SCR）对 N_2O 排放也无影响，用氨的选择性非催化还原（SNR）则使 N_2O 含量（体积分数）稍有增加，约为 5×10^{-6}；而用尿素或氢氨酸的选择性非催化还原时 N_2O 大大增加。

9.9.1.2 N_2O 的危害

1. N_2O 对温室效应的影响

测试表明近一个世纪来，地球温度升高约 0.6℃。而且大气中 CO_2、N_2O、

CH_4 浓度一直在上升（CO_2 增长率：0.5%/年，N_2O 增长率：0.3%/年，CH_4 增长率：1.0%/年）。最近的预测表明，如 CO_2 浓度增加为目前的两倍时，地表面平均温度将上升 1.5℃ 到 4.5℃，这将引起南极冰山的融化，而淹没大片陆地。

表 9-5 各种燃烧装置中 N_2O 排放量

燃烧装置	N_2O 排放范围/$\times 10^{-6}$
煤粉燃烧锅炉	0～5
燃油锅炉	0～5
天然气锅炉或燃气透平	0～2
流化床（BFB 或 CFB）	
木材或废料	0～20
泥煤，油页岩或褐煤	20～50
烟煤	30～150
链条炉	0～20
NO_x 降低	变化
低 NO_x，喷燃烧器（油炉或煤粉炉）	很小
SCR，（油炉或煤粉炉）	±4
SNR，喷氨	+5～15
SNR，喷尿素或氢氨酸	+10～16
再燃	+0～3
空气分级	+0～5

表 9-6 所示为各种气体对温室效应的影响程度、发生源及削减目标。尽管 N_2O 的影响程度远小于 CO_2 的影响程度，但是 N_2O 吸收红外线（如在 7.8μm 波长）的能力是 CO_2 的 250 倍，因而 N_2O 浓度的轻微增加就可能造成很大的影响。预测表明，在现有基础上 CO_2 增加 30%，N_2O 增加 25% 时，N_2O 对温室效应的作用将相当于 CO_2 的 1/6。

表 9-6 各种气体对温室效应的影响份额

气　体	影响份额	来　源	应削减目标
CO_2	49%	化石燃料燃烧，生物焚烧	80%～95%
CH_4	18%	农业	45%
CFC9-12	14%	化学工业	75%～100%
N_2O	6%	肥料，生物焚烧，化石燃料燃烧	80%～85%
其他（如 O_3）	13%	臭氧	—

2. N_2O 对臭氧层破坏的影响

大气层中臭氧层对保护地球的生命圈是十分重要的。臭氧一般通过四种途

径而减少：

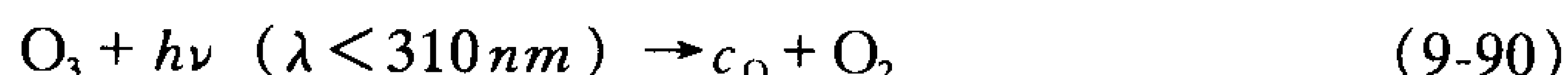
1）紫外线照射下的分解反应；

2）氮元素与其反应；

3）NO 与其反应；

4）OH 及 HO_2 与 O_3 的反应。

其中，约有 70％的 O_3 通过第三种途径即与 NO 的反应而减少。而在同温层中的 NO 有相当一部分是通过对流层后的 N_2O 由以下反应产生：



$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 310nm) \rightarrow c_O + O_2 \qquad (9\text{-}90)$$



$$c_O + N_2O \rightarrow 2NO \qquad (9\text{-}91)$$

显然，同温层中 N_2O 浓度的增加将引起臭氧层中 NO 浓度增加，从而使臭氧层变薄加速。

9.9.2 N_2O 的生成及分解机理

9.9.2.1 N_2O 的均相生成

在燃烧过程中 N_2O 的均相生成主要是 HCN 和 NH_3 的氧化，如果采用降低 NO_x 技术时，可能采用喷尿素、氰氨酸等，这些物质也会通过均相反应的途径生成 N_2O。

NH_3 氧化为 N_2O 的途径为 $NH_3 \rightarrow NH_2 \rightarrow NH \rightarrow N_2O$，控制因素是最后一步，即反应



$$NH + NO = HNNO \qquad (9\text{-}92)$$



$$HNNO = N_2O + H \qquad (9\text{-}93)$$

研究表明，在低温下 HCN 氧化生成 N_2O 的过程为



$$HCN \rightarrow HNCO \rightarrow NCO \rightarrow N_2O \qquad (9\text{-}94)$$

反应的控制因素同样为最后一步，即



$$NCO + NO = N_2O + CO \qquad (9\text{-}95)$$

在 1200K 以下，反应式（9-95）使 NO 还原为 N_2O，而在更高的温度下 NCO 氧化为 NO 更多。例如，NCO 与 O 或 OH 原子的反应，高温下更可能的反应为：



$$NCO + O \rightarrow NO + CO \qquad (9\text{-}96)$$



$$NCO + OH \rightarrow NO + CO + H \qquad (9\text{-}97)$$

这样在 1200K 左右，NO 和 N_2O 同时出现一峰值。

9.9.2.2 N_2O 的均相分解

在高温火焰中 N_2O 由下列反应迅速分解：



$$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH \tag{9-98}$$



$$N_2O + OH \rightarrow N_2 + HO_2 \tag{9-99}$$

在原子浓度低的地方，与其他物质的碰撞反应可能很重要：



$$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M \tag{9-100}$$

反应式（9-98）、式（9-99）、式（9-100）都生成 N_2。少量的 NO 可由反应式（9-95）的逆向反应或由以下反应生成：



$$N_2O + O \rightarrow 2NO \tag{9-101}$$

所有 N_2O 分解反应式（9-98）～式（9-100）的反应速率都随温度升高而加快，表明 **N_2O 对温度的敏感性**。这解释了 FBC 中 N_2O 排放随温度升高而减少，和随煤粉火焰的燃尽 N_2O 排放减少的原因。

9.9.2.3 N_2O 多相生成机理

N_2O 多相生成是 N_2O 生成的一个重要途径，N_2O 多相生成与分解的主要过程有：

1）由燃料氮在焦炭燃烧过程中生成 N_2O。

2）NO 由催化或非催化还原生成 N_2O。

3）N_2O 由催化或非催化反应生成 NO 或 N_2。

由 NH_3 或 HCN 催化反应生成 N_2O 已在前面的均相反应中介绍过，下面具体讨论上述这些过程。

图 9-37 所示为焦炭燃烧过程中碳消耗率与焦炭氮向 NO_x 和 N_2O 转化率的关系。由图可见，焦炭氮向 NO_x 和 N_2O 的转化率与碳消耗率几乎成正比。这说明焦炭燃烧过程中，其氮反应速率 K_N，或者说氮转化为 NO_x 和 N_2O 的速率与其碳反应速率 K_C 成正比，即

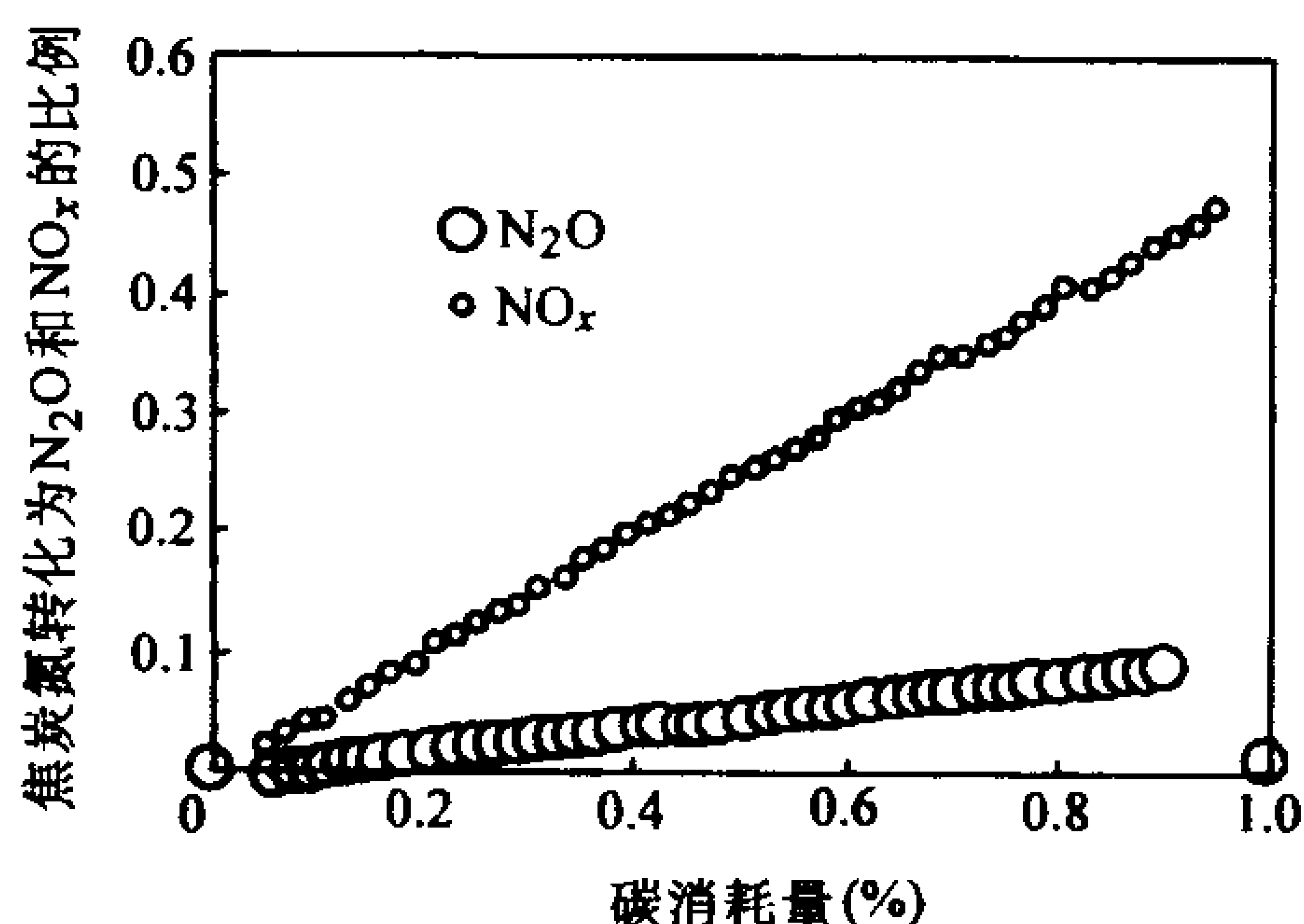


图 9-37 焦炭燃烧中焦炭氮转化为 N_2O 和 NO_x 的比例随碳消耗率的关系

$$K_N = -\left(\frac{N}{C}\right)K_C \tag{9-102}$$

将一定含量的 NO 通过煤焦反应器后，会产生一定量的 N_2O。在煤焦燃烧时情况也是同样。图 9-38 所示是在燃烧焦时，在反应气体加入一定含量（体积分数）的 NO（242×10^{-6}）检测到的 N_2O 含量（体积分数）与不加入 NO 时的比较。从图中可以发现加入 NO 后产生的 N_2O 量比不加入 NO 时大得多。这表明

N_2O 可能是通过 NO 的反应而生成的，也就是说，在焦炭燃烧过程中，先生成 NO，然后 NO 再与焦炭氮反应而生成 N_2O。这种反应机理中，温度和氧量有至关重要的作用。在低温低氧下，产生的 N_2O 量很少，而且加入 NO 与不加入 NO 的差别不大，在温度升高后，加入 NO 比不加入 NO 产生的 N_2O 却大得多，这表明温度升高这种反应加快。试验还表明，当氧量较高时，N_2O 的含量大大高于氧量较低时的 N_2O 含量，这说明含氧量对 N_2O 生成是相当重要的。

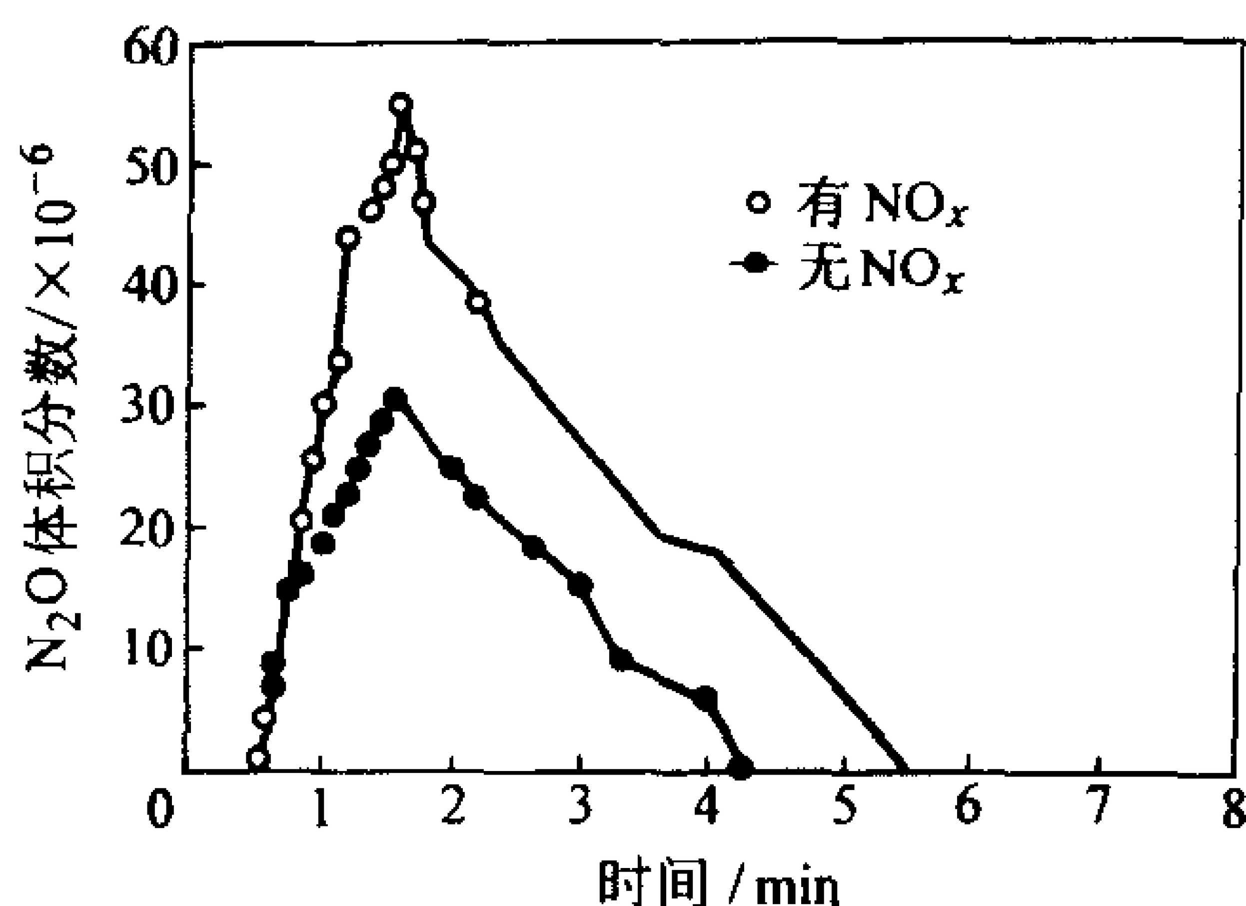


图 9-38 NO 浓度对 N_2O 生成的影响

9.9.2.4 N_2O 的多相分解

根据前述的 N_2O 的均相或多相生成机理，N_2O 的生成量会远远大于测得的量，实际上，N_2O 会在焦炭或其他固态物质的表面分解，称为**多相分解**。

戴素特（De Soete）发现 N_2O 在焦炭表面的分解与温度有很强的关系。与 NO 相比，N_2O 在低得多的温度下就开始分解，在 1100K 以上 N_2O 分解很大。N_2O 分解和焦炭氧化的主要产物是 N_2、HCN 和 NO。在低于 1100K 温度下，NO 和 HCN 的生成量很小。他认为 N_2O 仅通过以下反应分解：



$$N_2O + (-C) \rightarrow N_2 + (-CO) \qquad (9\text{-}103)$$

这个反应是一次反应。不同焦炭的差别是由于灰的组成的不同。

尽管已有许多研究对燃烧过程中 N_2O 的生成与分解机理进行了大量深入的研究，且已取得了许多成果，但尚有许多不甚研究透彻或未解决的问题，特别是在 N_2O 生成的动力学参数，以及 N_2O 生成的定量计算上，尚有待于进一步的深入研究。

9.9.3 燃烧过程中降低 N_2O 的方法

对于减少燃烧过程特别是流化床燃烧中 N_2O 排放的措施，到目前为止，研究较少，是目前煤燃烧研究的热点之一，这里简单介绍一下几种可能的方法。

9.9.3.1 改变运行温度

前面已经讲到，随着温度的升高，N_2O 排放迅速下降，显然提高燃烧温度特别是流化床运行的温度，无疑会减少 N_2O 的排放，但提高温度可能会同时带来 NO_x 排放升高及脱硫效果降低的问题。

根据以上分析，为达到同时降低 SO_2、NO_x 和 N_2O 的目的，提高运行温度

必须遵循两个原则：其一，温度不能升得太高，以免 NO_x 生成太大；其二，石灰石脱硫效率必须得到保证。这样在升温的同时，必须采用分级燃烧等方法降低 NO_x 排放；必须采用高温脱硫剂。许多研究者对高温脱硫剂方面进行了研究，其意义不只是提高燃烧效率，对于减少 N_2O 排放也是有利的。

在我国现有条件下，提高运行温度是一个很方便的措施。对于难燃的无烟煤，升高温度可以提高其燃烧效率，而且对于燃烧该煤种的锅炉必须维持一定的温度以保证着火及燃烧。如果其含硫量低，就不用考虑硫化物排放的问题。如果其含硫量高，就可以向高温脱硫剂方面考虑，辅之以分级燃烧技术，以达到脱硫、脱氮及高燃烧效率的统一。

9.9.3.2　低氧燃烧

实验研究表明，降低过量氧量可以减少 N_2O 排放，特别是在接近理论空气量时效果更佳。这样，同时采用降低过剩氧量或分段燃烧在理论上可以同时减少 N_2O 和 NO_x，但降低过剩氧量必须有较高的运行控制手段。

9.9.3.3　再燃烧法

再燃烧是指在燃烧室之后将烟气温度提高，利用 N_2O 的高温分解特性降低 N_2O的方法。古特伐生（Gustvasson）等研究了将天然气喷入循环流化床的旋风分离器中，提高烟气的温度以减少 N_2O 的排放。理论计算表明，升温到 900℃ 可将 N_2O 排放减为原来的 10%，而实验发现，N_2O 的排放可减少 50%以上，减少的量与喷入的气体量和分离器的温度有关。图 9-39 所示为 N_2O 排放与分离器入口温度及喷入气体量的关系。由图可见 N_2O 的排放随温度急剧下降。

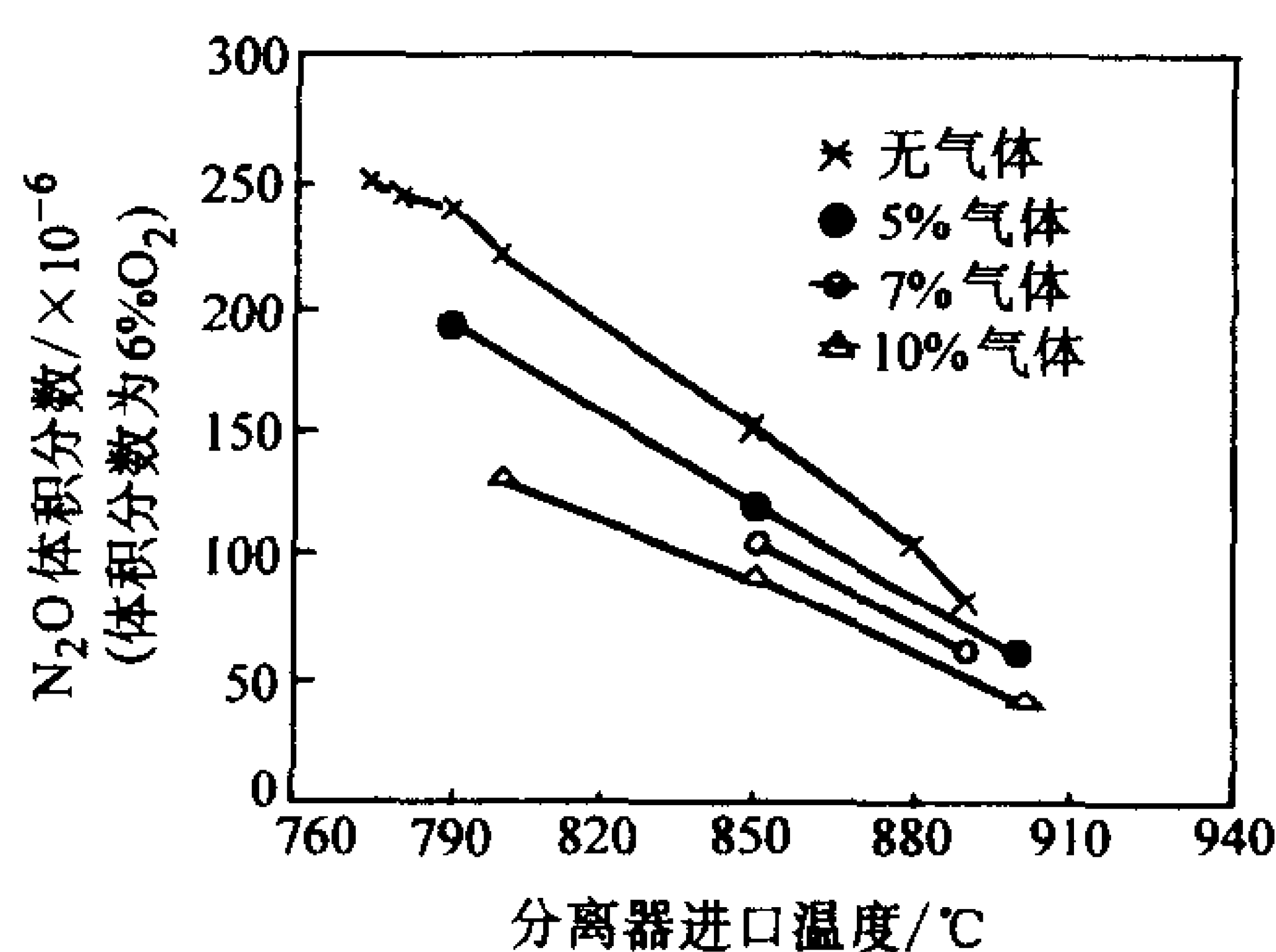


图 9-39　N_2O 排放与旋风分离器入口温度的关系

这种方法的优点还在于在减少 N_2O 的同时，其 NO 和 CO 的排放增加不大，由于加入天然气后实际上相当于再燃技术，因而 NO 的量不仅不会增加，反而有所降低，CO 的量略有增加。在喷入较多的天然气时，如不喷入空气，则 CO 的量会大大增加。

该方法主要的问题有两个，首先是如何组织再燃烧，因为喷入天然气有经济及来源问题。其次是再燃烧室的问题，如在循环流化床中，在旋风分离器中喷入燃料燃烧，由于高温及还原性气氛，会对分离器的运行带来不利的影响，这均有待于进一步的研究。

9.9.3.4 催化反应降低 N_2O

从9.8节的介绍可知，流化床中的固态物质均对 N_2O 的热分解有一定的催化作用，这暗示有可能找到一种或几种对 N_2O 具有强烈分解作用的催化剂。但是目前这些催化剂离工业化应用尚需一段时间。

除通常的SCR用的催化剂外，以金属作为载体的催化剂则可在450℃以上将 N_2O 分解。由于 N_2O 的分子结构是平行结构（N—N—O），N与N以三键结合，N和O以双键结合。显然从这种结构考虑，从N—N的一侧将O分离更为容易一些。以Cu、Co等金属为载体的催化剂在较低的温度下即可将 N_2O 分解。催化剂对 N_2O 的分解非常有效，但是要考虑其失活及其运行温度问题。工业运用要求在300℃时即可将大部分 N_2O 分解。

这说明，在一定的条件下，NH_3 可以促进 N_2O 的分解。也就是说，NH_3 对 N_2O 生成和分解的双重作用是与 NH_3 对 NO_x 生成和分解的双重作用相类似的。由此推断，在燃煤烟气中喷入氨气不仅可以降低 NO_x 的排放量，同时也可以降低 N_2O 的排放量。

在燃煤锅炉中喷氨同时脱除 NO_x 和 N_2O 是一个非常好的设想，尽管从机理上已进行了一些工作，但尚缺乏有力的验证，特别是工业性装置上的试验，这些均有待于进一步的深入研究。

9.10 思考题与习题

9-1 一般把 NO_x 的生成分为热力 NO_x、快速 NO_x 和燃料 NO_x。试分别阐述这三种 NO_x 的物理概念，并对它们的生成机理进行比较。

9-2 无论是热力 NO_x、快速 NO_x、还是燃料 NO_x，它们的生成都会受到温度、过剩空气系数等因素的影响。试分别比较温度、过剩空气系数对这三种 NO_x 生成过程的影响情况。

9-3 试论述在气体燃料燃烧时如何采取一些切实可行的措施降低 NO_x 的生成。

9-4 试论述煤粉炉燃烧过程中 NO_x 的生成机理，并分析影响这一过程中 NO_x 生成的一些因素及其各自的影响趋势。以此为基础，试列举四种以上目前煤粉炉中降低 NO_x 的技术，并指出它们的理论依据。

9-5 由表9-1可知，在不采用 NO_x 控制技术时，常压流化床的 NO_x 排放量为200～400mg/m^3（标准）（体积分数为6%O_2），在各种燃烧方式中最低。试从流化床锅炉本身的运行特点分析说明流化床锅炉能有效控制 NO_x 排放的原因。

9-6 煤燃烧过程中，其挥发分中各种元素之比会影响到氮氧化物的排放。试分析煤中的O/N（物质的量）比对 NO_x 和 N_2O 的生成排放各有什么影响，并分析造成影响差异的原因。

9-7 在液体燃料尤其是重油燃烧时，经常采取加水乳化燃烧的方法来控制 NO_x 的排放。试分析这一做法的理论基础（至少列出三条）。

9-8 燃烧过程中 N_2O 的均相生成主要是 HCN 和 NH_3 的氧化，试分析 HCN 和 NH_3 均相氧化的机理，及床料对 HCN 和 NH_3 转化的影响情况。

9-9 流化床锅炉的 N_2O 的排放量一般较高（通常体积分数在 $100\times10^{-4}\%$ 以上），试从 N_2O 的生成机理上分析流化床 N_2O 排放高的原因。

9-10 试分别比较燃烧过程中，温度和氧浓度对 NO_x 和 N_2O 排放特性影响的异同，并论述燃烧过程中如何合理调节这两个运行参数以有效控制 NO_x 和 N_2O 排放。

9-11 试分析比较还原法烟气脱硝技术和氧化法烟气脱硝技术的异同。

第 10 章　燃烧过程中碳黑形成机理

燃料燃烧时会排放出微粒物质，它主要可分成两类，第一类是含灰燃料燃烧时排放的灰分，由碳、碳氢化合物、硫化物和含金属元素的灰分等组成。第二类是燃烧过程中产生的，其中最大的部分为碳黑粒子。碳黑粒子在形成过程中会经历成核、表面增长和凝聚、集聚和氧化等一系列阶段，生成的碳黑粒子若不能在燃烧系统中完全氧化掉，则最终排入大气。

虽然对不同形式的燃烧系统所排出的碳黑粒子均规定了限制值，但这些碳黑粒子在工作过程中能起到有利和有害两种作用。在燃气轮机中，这些粒子的存在可能会严重影响透平叶片的寿命，然而在一些工业燃烧炉中，碳黑粒子的存在会加强辐射传热，因而明显地增加了换热效率，为了满足环境保护的要求，这些碳黑粒子希望在燃烧的后期与多余空气结合燃尽，这样既能提高换热效率，又不造成对环境的污染。

本章主要介绍碳黑的生成机理与控制措施。

10.1　燃烧过程中碳黑形成的类型及性质

对于碳氢类燃料燃烧时生成的碳黑，按其生成机理及其特殊形式，有气相析出型碳黑、剩余型碳黑、雪片型碳黑以及积炭等几种形式。

10.1.1　气相析出型碳黑

气相析出型碳黑是气体燃料、已蒸发了的液体燃料气和固体燃料的挥发分气体，在空气不足的高温条件下热分解所生成的固体颗粒，其尺寸很小（0.02～0.05μm），只有聚集成链时，才可以用电子显微镜观察到，当火焰中有这种碳黑后，其辐射力增强，发出亮光，形成发光火焰。

气相析出型碳黑的形成过程是非常复杂的。一般认为气相析出型碳黑是经过一系列脱氢聚合反应而生成的，例如，甲烷热分解：



$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \tag{10-1}$$

这是一个综合的反应式，其实际过程将会复杂得多，而乙烷的热分解包含着一系列脱氢反应：



$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \tag{10-2}$$



$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \tag{10-3}$$



$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 \tag{10-4}$$

对于乙烯还有可能通过生成芳烃的过程析出碳黑，即



$$3C_2H_4 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2 \tag{10-5}$$



$$C_6H_6 \rightarrow \text{多环芳烃} \rightarrow \text{碳黑} \tag{10-6}$$

在温度刚超过 500℃ 时，主要由后一反应，即经过芳烃的中间阶段而产生碳黑。当达到 900～1100℃ 以上时，则主要由前一反应，即经过乙炔的中间阶段而产生碳黑。

由此看出，在热分解时，首先是烃类脱氢生成烯烃，烯烃进而转变为环烷烃，环烷烃脱氢成为芳香烃，芳香烃缩合形成多环芳烃。随着温度的升高，反应时间延长，多环芳香烃继续缩合。在缩合反应中，不断从分子中释放出氢，缩合物的分子量逐渐增大，其中氢含量相应减少，碳含量相对增加，形成高分子碳黑物质。

研究表明，开始形成的碳黑细粒成为"核心"，然后，一方面是气相组分向核心表面移附，另一方面是核心细粒之间的碰撞凝聚，因而使核心不断长大，近似球状。如果它们穿过火焰面，则会被氧化，燃烧生成 CO 或 CO_2，没有氧化掉的粒子集结成絮凝体悬浮在空气中。

10.1.2　剩余型碳黑

剩余型碳黑是液体燃料燃烧所剩余下来的固体颗粒，通常也称之为油灰或烟炱。

这是因为，燃烧时油滴被炉内高温和油滴周围的火焰面加热，在产生燃料蒸气的同时，发生聚缩反应，一面激烈地发泡，一面固化，从而生成孔隙率高的絮状空心微珠，尺寸很大（10～300μm），外形近似球状。一般会在重油或渣油燃烧时形成，而对于汽油或柴油等燃烧时不易产生。

10.1.3　雪片

雪片一般是以碳黑为核心，在烟气温度接近露点温度时，吸收烟气中的硫酸（H_2SO_4），长大成为雪片形状的烟尘，又称为**酸性烟尘**。其颗粒尺寸较大，常常会沉落在烟囱附近。

研究认为，碳黑粒子，且主要是粒径小于 1μm 的气相析出型碳黑，因其表面积很大，给硫酸蒸气的凝结提供了良好的核心，此外，还由于烟尘粒子中有大量的可燃碳，它们是很好的吸附剂。碳对 SO_2 和 SO_3 具有很高的亲合力，而且对 SO_2 进一步氧化成 SO_3 的过程有催化作用。当低于露点温度时，将同时发生粒子的聚合长大过程，这是因为粒子相互碰撞或粒子碰到壁面上即被粘着而

形成大颗粒的缘故。

10.1.4 积炭

积炭可以认为是**剩余型碳黑的一种**，它是油滴附着在燃烧器、燃烧器喷口、燃烧室壁面上，受炉内高温、汽化而剩下来的物质，由于油滴附着处的形状不同，附近烟气流动情况不同，积炭的形状不定，但其颗粒尺寸较大。虽然这种积炭与前述的碳黑有所不同，但也有联系和相似之处。例如，壁面上的积炭到一定程度时会脱落和被烧掉，但也有未燃和未燃尽就被排出燃烧室外，这时，它们就成为碳黑的一部分，另外积炭也是油滴受热裂解的产物。

积炭量的多少与燃烧火焰温度特别是壁温有着复杂的关系，温度升高，既能使积炭增加，又能使积炭减少，而最终结果主要取决于温度范围。燃油的挥发性沸点和燃油组成等也对这种积炭有明显的影响，详细的积炭过程将在以后的章节予以介绍。

10.1.5 碳黑的特性

碳黑粒子通常呈黑色，主要由碳元素组成，其表面往往凝结或吸附有未燃烃，对碳黑粒子进行电镜分析可以看到，它们由大致相同的基本碳黑粒子所构成，图 10-1 所示的是碳黑粒子的结构层次。首先，直径约 20～40nm 的近似球状的基本碳黑粒子相互集聚成链状结构的碳黑粒子（图 10-1a）。基本碳黑粒子中有 10^5～10^6 个碳原子及数量约为碳原子十分之一的氢原子，基本碳黑粒子由 10^3～10^4 个晶粒组成，晶粒在中心区的排列很不规则，但在中心区周围，呈大致规则的涡旋状排列（图 10-1b）。大小为 1.7～3nm 的晶粒又由一层层晶片叠成，通常，每个晶粒有 2～10 层晶片，最多可达 20 层，它们的堆叠并不规则，有层间位移，晶片间距离约 0.355nm（图 10-1c），每层晶片约有 100 左右个碳原子，它们构成 30～40 个六角形点阵，有的碳原子旁还键接着氢原子。

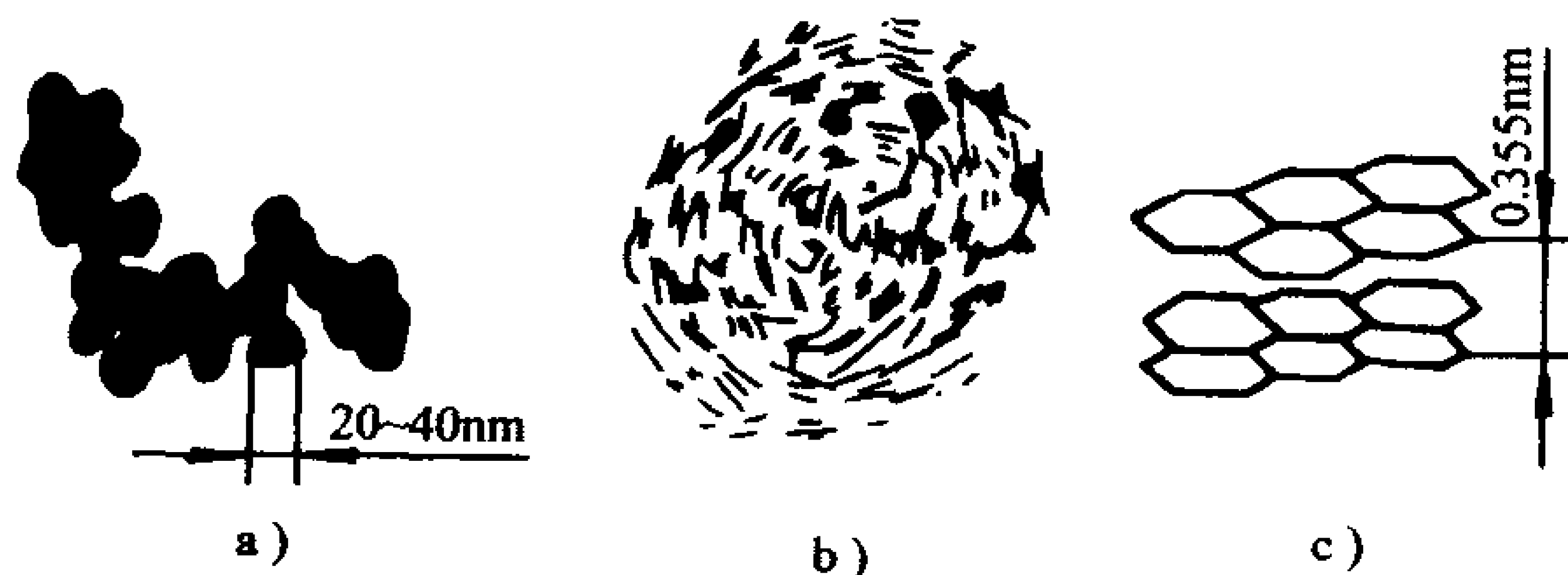


图 10-1 碳黑粒子的结构层次

10.1.5.1 碳黑的直径

对于不同种类的碳黑，其直径是不相同的，如前面已经介绍，对于积炭，其尺寸一般较大，而剩余型碳黑一般尺寸为 10～300μm，气相析出型碳黑一般

尺寸较小，且燃料种类与火焰形状对其尺寸影响不大。不过在预混火焰中，从火焰面到火焰后方，其尺寸是不断变化的，即碳黑的粒径大小随取样位置的不同而不同，表 10-1 给出了不同燃料燃烧时产生的气相析出型碳黑的粒径。

表 10-1　碳黑直径

燃料	燃烧形式	测定方法	测定点（距离燃烧器）/cm	直径/nm	备注
烃 + O_2	预混合火焰	取样 + 电子显微镜	1.75～5	6～16	测定值与取样点有关
乙炔 + O_2	预混合火焰	取样 + 电子显微镜	2～7	2～28	与取样点有关
甲烷 + O_2	预混合火焰	取样 + 电子显微镜	0.6～18	5～150	因化学计量数而异
天然气 + 空气	扩散火焰	取样 + 电子显微镜	90～490	25	与取样点关系不大
重油 + 空气	扩散火焰	取样 + 电子显微镜	115～490	20～30	与取样点关系不大
苯 + 空气	湍流扩散火焰	取样 + 电子显微镜	6～53	18～23	—
甲基环戊烷 + 空气	单一液滴燃烧	取样 + 电子显微镜	13	5～10	—
煤油 + 空气	喷雾燃烧	取样 + 电子显微镜	6～53	19～30	不受喷雾压力的影响

10.1.5.2　碳黑粒子的比表面积

碳黑粒子的比表面积与碳黑生成的形式等有很大的关系，表 10-2 给出了几种火焰生成的碳黑的比表面积。

表 10-2　碳黑的比表面积

燃料	燃烧形式	测定方法	测定点（距离燃烧器）/cm	比表面积/ $\times 10^3 m^2/kg$	备注
天然气与重油	扩散燃烧型实用燃烧器	—	115～490	130	
乙炔	扩散火焰	动力学法	8～11	20～200	测定值因取样点而异
重油	喷雾燃烧	BET 法	120～220	110～170	

对于同一燃料形成的火焰，其碳黑的比表面积沿火焰的流程也可能是不同的，作为一个例子，图 10-2 给出了沿火焰流程碳黑比表面积的变化规律。

10.1.5.3 碳黑的元素组成

碳黑的元素组成是比较复杂的，随燃料种类、火焰的形式及位置的不同而不同，它包含种类极不相同的多种有机化合物和无机化合物，如柴油燃烧生成的碳黑中所包含的化学元素有碳、氢、氧、氮、硫；微量金属元素有钙、铁、锌、铅、锰、铬、镉、钒、镁、钾、钠、铜、镍、钡、铝；其他非金属元素有磷、硅、氯、溴等，已经测出的化学元素就达 24 种左右，还有相当的微量元素未被测出。

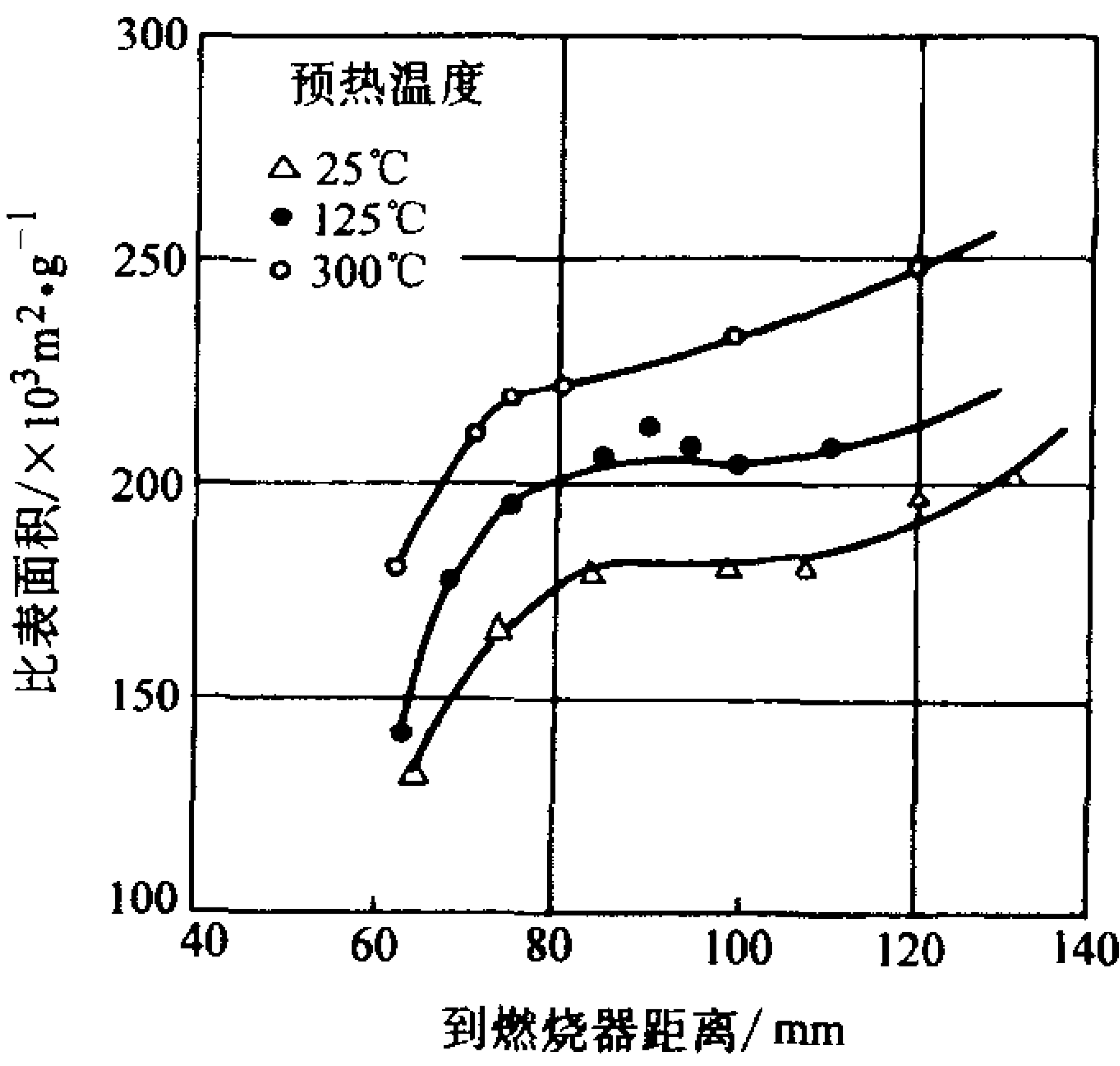


图 10-2 沿火焰流程碳黑比表面积的变化规律

对于柴油机排气颗粒中的重要元素的平均值列于表 10-3，从表中可以看出，颗粒中的含碳量为（68～76)%（质量分数）左右，含氢量为（3～4.5)%（质量分数)；含氮量为（0.6～0.8)%（质量分数）左右；含硫量为（0.7～1.0)%（质量分数)，在柴油机中可以认为微量元素一部分来自燃油及添加剂，一部分来自气缸内运动零件的磨损、烧蚀以及燃油系统等。

表 10-3 柴油机排气颗粒中的重要元素组成

元素	碳（质量分数）(%)	氢（质量分数）(%)	氮（质量分数）(%)	硫（质量分数）(%)	其他（质量分数）(%)
柴油机Ⅰ	75.5	2.94	0.81	0.99	19.76
柴油机Ⅱ	68.1	4.42	0.64	0.70	26.14

燃用重油时，碳黑的元素成分会随取样位置的不同而有所变化，在火焰后方区域，碳黑的成分接近于燃烧天然气时的碳黑成分，表 10-4 给出了气体和重油火焰产生的 C/H（质量分数）比值。

表 10-4 碳黑的 C/H 比值

燃料	取样位置（距离燃烧器）/m	C/H（质量分数）比
天然气	1.15	(C：94.6%，H：1.4%) C/H = 67.57
重油	1.15	(C：90.0%，H：5.4%) C/H = 16.67
	1.40	(C：95.0%，H：1.5%) C/H = 63.4

10.1.5.4 碳黑的燃烧速度

从前面的讨论可知，可以认为碳黑的物理结构与无烟煤、石墨相差不多，当碳黑形成后，其燃烧在固体表面上进行，其燃烧速度取决于氧化剂扩散到固体表面上的扩散速度，以及固体表面上进行的化学反应速度，这两个过程对燃烧速度的影响取决于温度和粒径大小。图 10-3 是固体粒子燃烧速度的计算结果，可以看出，如果燃烧室内烟气温度为 1500～1600K 时，对碳黑和粒径小的焦块等，化学反应速度是主要因素；然而对粒径大的焦块和空心微珠等固体物质，扩散速度的影响不能忽略，甚至是主要的燃烧速度控制因素。以单一的球形固体粒子为例，设其初始半径为 r_0，半径为 r，密度为 ρ，烟气中的氧气的分压力为 p_0，研究发现，当氧含量低时，碳黑燃烧速度与氧气分压力呈一次幂关系，因而可用下式表示

$$-\rho\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\right) = kp_0 \tag{10-7}$$

式中 k——比例系数。

若假定在反应期间，碳黑粒子的表面温度和氧气分压保持不变，则颗粒燃尽所需的时间 t_b 可用下式表达

$$t_b = \frac{r_0\rho}{kp_0} = \frac{d_0\rho}{2kp_0} \tag{10-8}$$

式中 d_0——粒子的初始粒径。

由上式可见，粒子的燃尽时间与粒子初始直径、粒子表面温度和氧气分压力有关，即要使碳黑在离开燃烧室前燃尽，以控制烟尘排放浓度，就必须保证足够的温度、氧分压力和停留时间。

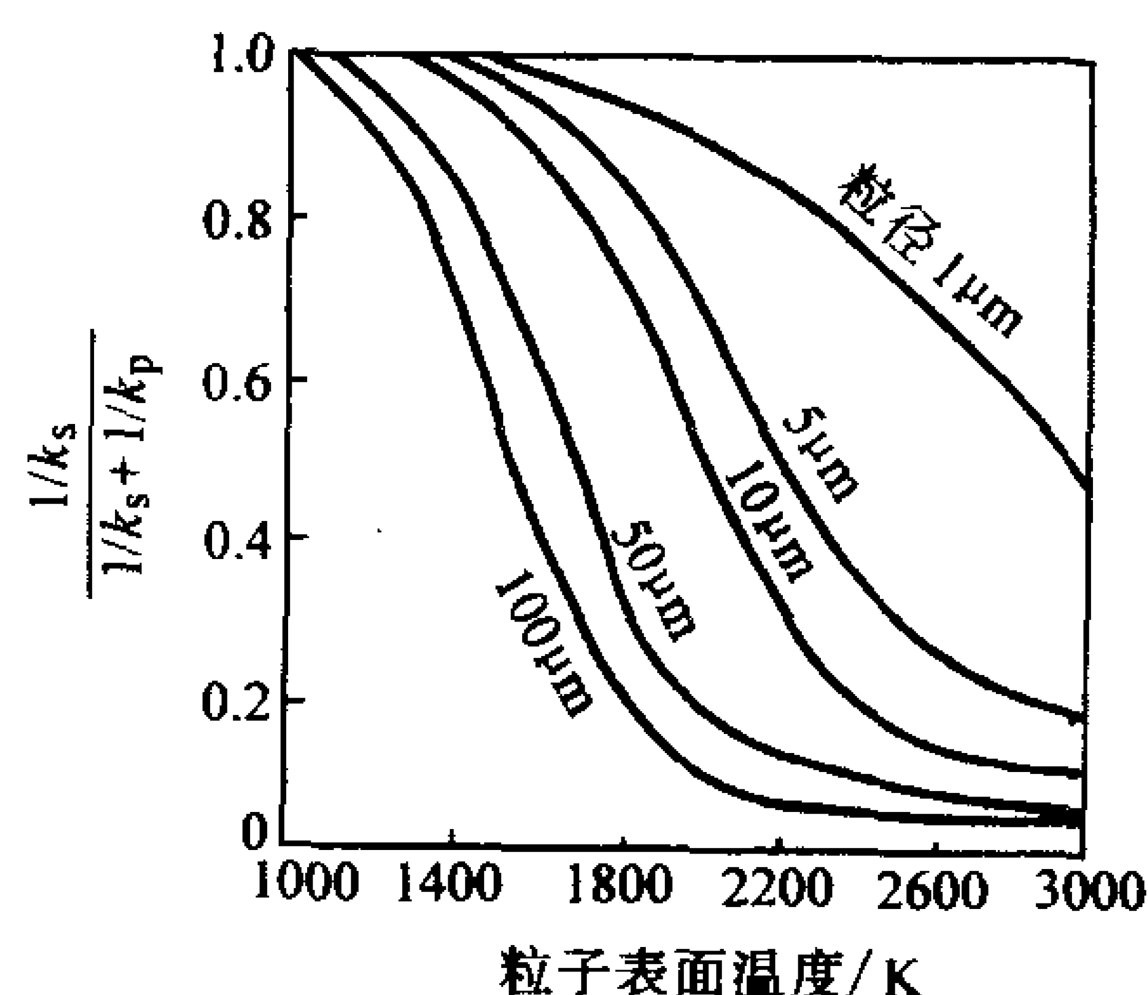


图 10-3 碳黑粒子燃烧速度与表面温度的关系
k_s—化学反应速度常数 k_p—扩散速度常数

烟气中氧气含量对碳黑燃尽的影响是很大的，因此必须保证足够的空气量（即过剩空气系数）以及燃料与空气的良好混合。过剩空气系数不能太低，特别当燃用重质油时，因其油中残炭增多，且粘度大，雾化粒径较大，故需要较多的空气量。当然，过剩空气系数也不能太高，以免降低炉温，反而使碳黑生成量增加。

对于柴油发动机中碳黑的氧化，神本武征和松冈信采用燃烧过程中定点取样分析的方法进行了研究，他们测定了碳黑、火焰温度和燃气化学计量数随曲轴转角的变化关系。研究表明，在燃烧过程中生成的碳黑，

大部分会在该循环的燃烧过程中被烧掉，只有小部分的碳黑排出燃烧室外，实验研究还表明：

1）碳黑在边喷油边燃烧的期间迅速增加，这说明碳黑从燃烧一开始就生成，它与燃烧几乎是伴生的。

2）在喷油结束后不久，碳黑就达到峰值，此后，开始迅速下降，这与碳的氧化和取样点的局部稀释有关。

3）燃烧过程中，取样处碳黑的下降趋势与该处火焰温度的下降趋势以及燃气与空气的化学计量数的下降的趋势大致是一致的，后两者恰恰是碳黑生成的不利条件。

在过剩空气系数一定时，如果燃料与空气混合不良，局部地区可能造成富燃料缺氧，从而产生碳黑，而产生的碳黑由于局部的混合不均匀，可能使局部的氧量过低，使产生的碳黑无法氧化，最终导致大量的碳黑排向大气。所以必须改善其混合状况。对于旋流形燃烧器，要使燃料与空气混合良好，其旋流强度必须选择适当。这是因为，如果旋流强度太大，则不仅因回流区过大和接近喷嘴而容易烧坏喷嘴，而且由于空气被甩离燃料富集区，油雾一出喷嘴便进入缺氧又高温的回流区，因而引起热分解而产生大量碳黑。反之，如果旋流强度太小，则因燃料与空气混合太早，使温度降低，碳黑浓度增加。因此，旋流强度应有一适当值，使回流区离开喷嘴有一定距离，在回流区与喷嘴区之间是根部风层，燃料经过这一风层后再受热时，就可防止产生大量碳黑。对于液体燃料，保证良好的雾化细度可降低排向大气的碳黑，这可采用提高油温的方法，以降低油的粘度；同时要求喷嘴设计得当；也可对空气进行预热。在尾部必须加强混合，使产生的碳黑及时氧化。

综上所述，无论是在锅炉还是在发动机中，碳黑的生成总是伴随着氧化过程的，只要很好地控制燃烧器内的温度、氧分压力和湍流度等参数，总是可以将排放的碳黑控制在一个较低的水平上。

10.1.6 碳黑的危害

前面已经谈到，碳黑是由于燃烧过程中析出碳而形成的固体颗粒。在燃烧过程中同时也产生大量的水及各种液体化合物，大部分化合物会被碳黑所吸附，形成固-液-气混合的气溶胶，可长期悬浮在空气中，它们在大气中停留的时间与碳黑的粒径大小密切相关。碳黑的粒径不同对人体的影响程度也有很大的差异，一般来说，粒径越小，进入呼吸道的部位越深，对人体健康危害也就越大，这是由于碳黑在呼吸系统沉积部位及沉积量不同所致，碳在体内的沉积量又受惯性碰撞作用、沉积作用及扩散作用三者的影响而不同，这三种作用在人的呼吸系统内作用于不同的部位，惯性碰撞作用与吸入气体的体积、流速及碳黑的空

气动力学截面积成正比，惯性碰撞主要作用于高流速部位及鼻腔的陡弯处，使粒径为 5μm 以上的颗粒沉积在鼻腔内，粒径在 1～5μm 的颗粒主要由沉积作用沉积于气管及支气管内，扩散作用是颗粒布朗运动的结果，使粒径小于 0.5μm 的颗粒沉积于肺泡区内。

目前，国际上较统一的看法是空气动力学粒径≤10μm 的碳黑颗粒为可吸入颗粒物。呼吸系统可分为三个区域：鼻咽区、气管/支气管区和肺区，图 10-4 给出了不同直径的颗粒在上述三个区域的沉积份额。应当指出的是，沉积在肺泡内的碳黑不仅难以清除且存留时间可以长达一年，其中大部分颗粒又进入肺间隙，然后转到淋巴系统或循环系统，再转到身体的其他器官从而对人体造成极大的危害，诱发和加重慢性阻塞性肺疾患。

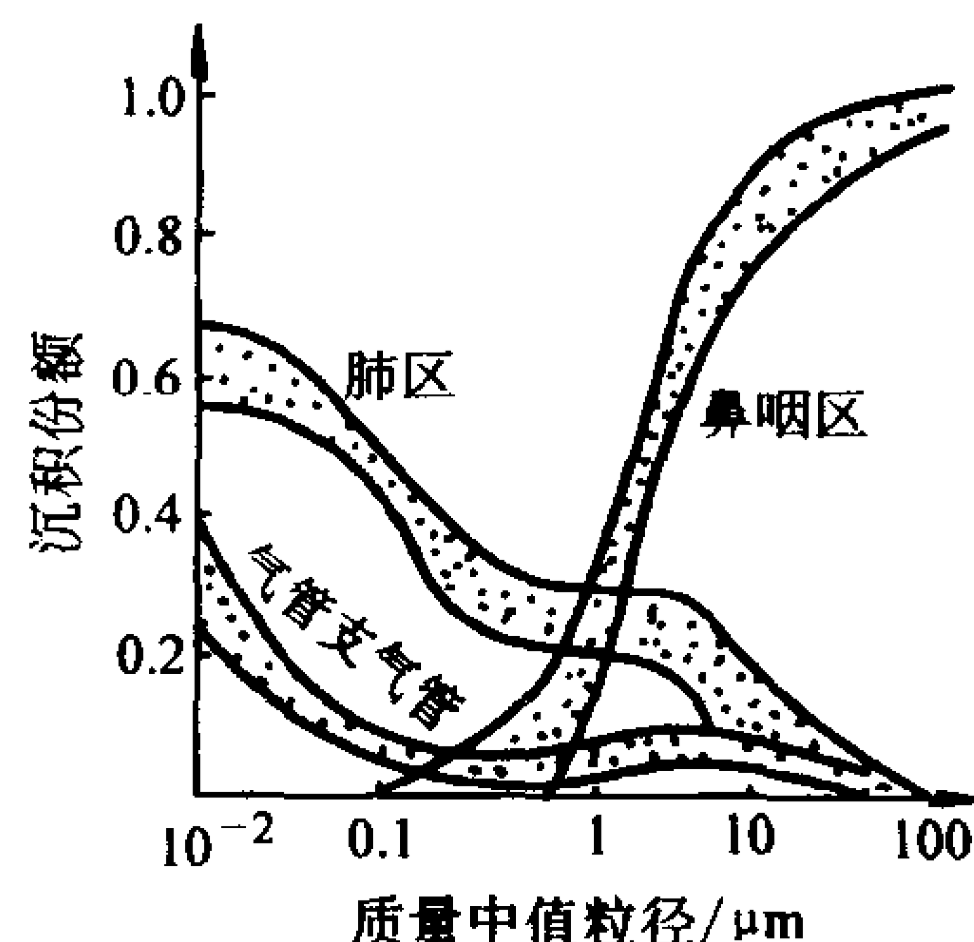


图 10-4 不同直径的颗粒在呼吸系统中的沉积

慢性阻塞性肺疾患是碳黑参与作用的众多疾病中最为明显和较为典型的一种，碳黑颗粒也可以间接地作用于其他系统，如与其他作用因素一起引发肺癌等疾病。根据研究，它们之间的病因子联系是存在的，但必须达到一定的暴露水平，即要在一定的碳黑颗粒浓度下才有明显的因果关系。

综上所述，碳黑对人体的危害是明显的，它是直接作用于肺泡引发慢性阻塞性肺疾患或在高浓度的情况下与其他因素一起诱发肺癌，且颗粒直径越小，危害越大。

10.2 气体燃料燃烧时碳黑的生成

气体燃料燃烧时碳黑的生成是其他几种碳黑生成的基础，但其生成机理十分复杂，到目前为止，尚未有统一的定论，特别是在不同的火焰中可能会有不同的控制机理。

10.2.1 预混合火焰中碳黑的生成机理

各种火焰中，预混合火焰的形状最为简单，关于该火焰的碳黑生成机理，迄今为止虽有许多人作过实验研究和理论分析，但还有许多问题尚未弄清。从气态烃到 10nm 以上的碳黑微粒出现的过程，一般经历三个阶段，第一阶段是最复杂且目前争论最大的所谓的核化过程，在该过程中，发生气相反应并产生凝聚相固体粒子；第二阶段就是在这些核表面上发生一些非均质反应，由于游离

价的存在，这些表面在催化反应中是很活泼的；最后一个阶段是一种聚团过程或凝聚过程，它比其他两个阶段缓慢。因此，要具体弄清碳黑的生成机理，关键是要先弄清在产生碳黑核的第一阶段中，从热分解生成的低分子不饱和烃到碳黑核产生期间生成的、在碳黑核的成长过程中起着主要作用的中间物质。如何求得这种中间物质，就迄今为止所提出的模型来讲，大致上有三种：

1）多环芳香烃（PAH）中间体说。

2）乙炔中间体说。

3）烃离子中间体说。

下面一一予以介绍。

10.2.1.1 多环芳香烃中间体说

碳黑粒子的石墨状构造与带苯环的多环芳香烃相似。实验表明，芳香烃系的燃料易生成碳黑，而烯烃类在热分解时生成苯。根据此实验结果，鲁梅尔（Rummel）提出了多环芳香烃中间体说。此后，随着火焰的光谱分析技术的不断发展，通过对苯火焰内的化学成分分布（从火焰面往下）情况的详细研究，发现在火焰面上，从苯消失到出现碳黑，其间存在着很大的时间间隔，而且，原先估计会在这段时间出现的萘和蒽等多环芳香烃，实际上都观察不到，因此人们对鲁梅尔的学说也持怀疑态度。

后来，达莱塞（Dallessio）进行了减压式 CH_4+O_2 预混合火焰的实验，研究多环芳香烃、碳黑等在火焰中心轴上的分布情况。根据实验结果可知，多环芳香烃并不会随着碳黑的产生而减少，而是接近于常量，与其把多环芳香烃当作碳黑生成时的中间体，不如把它看成是副产物。另外，弗朗西斯奇（Franceschi）对正庚烷的预混合火焰进行了研究，认为多环芳香烃是焦油生成时的中间产物，但在碳黑生成时，其作用还是次要的。因此，关于碳黑生成的多环芳香烃中间体说，与预混合火焰的实验结果有矛盾。不过，根据普拉多（Prado）对湍流扩散火焰的碳黑与多环芳香烃的生成量分布的测定结果，发现多环芳香烃比碳黑先行产生。因此，仅根据火焰的形态，还不能完全否定多环芳香烃中间体说。

10.2.1.2 乙炔中间体说

在碳黑生成时，乙炔起着重要的作用，为此波特（Porter）提出了乙炔中间体学说，他设想碳黑的生成途径为：燃料→乙炔→脱氢，然后再经高分子化而生成碳黑。彭纳（Bonne）利用质谱法，对减压式 $C_2H_2+O_2$ 火焰中心轴上的乙炔、联乙炔、聚乙炔以及碳黑的含量进行了测定，发现 C_4H_2、C_6H_2 等比碳黑先行产生，而且随着这些物质的衰减，碳黑量迅速增加（图 10-5）并据此推断，聚乙炔是碳黑生成时的中间产物。但是，卡里斯（Cullis）为了研究在碳黑生成时乙烯基乙炔的作用，使用了放射性同位素 C^{14} 作为示踪物进行实验，结果发现

通过乙炔再生成的碳的比例只有 10%～20%。而且，联乙炔和甲基乙炔基本上不是由乙烯基乙炔产生的。这就表明，从乙烯基乙炔经过联乙炔再生成碳黑，其可能性是很小的。

此外，达莱塞对常压下的 CH_4+O_2 火焰进行了观察，发现在产生碳黑之前，C_3H_4、C_3H_6、C_4H_2、C_4H_4 等不饱和烃和乙炔（C_2H_2）几乎同时增加，在碳黑产生时则同时减少（见图 10-6）。由此推知，在有碳黑产生时，并非经由乙炔（C_2H_2）→聚乙炔（C_4H_2）→碳黑核等反应过程，故把聚乙炔看成碳黑生成时的中间物质是不合理的。将导入了少量 C_2H_2 和 C_2H_4 的 CH_4+O_2 预混合气火焰，与未加入 C_2H_2 和 C_2H_4 的 CH_4+O_2 预混合气火焰进行比较，以探讨 C_2H_2 和 C_2H_4 对碳黑生成的影响。实验结果表明，只要 O/C 的物质的量比值一定，碳黑的生成几乎毫无变化。

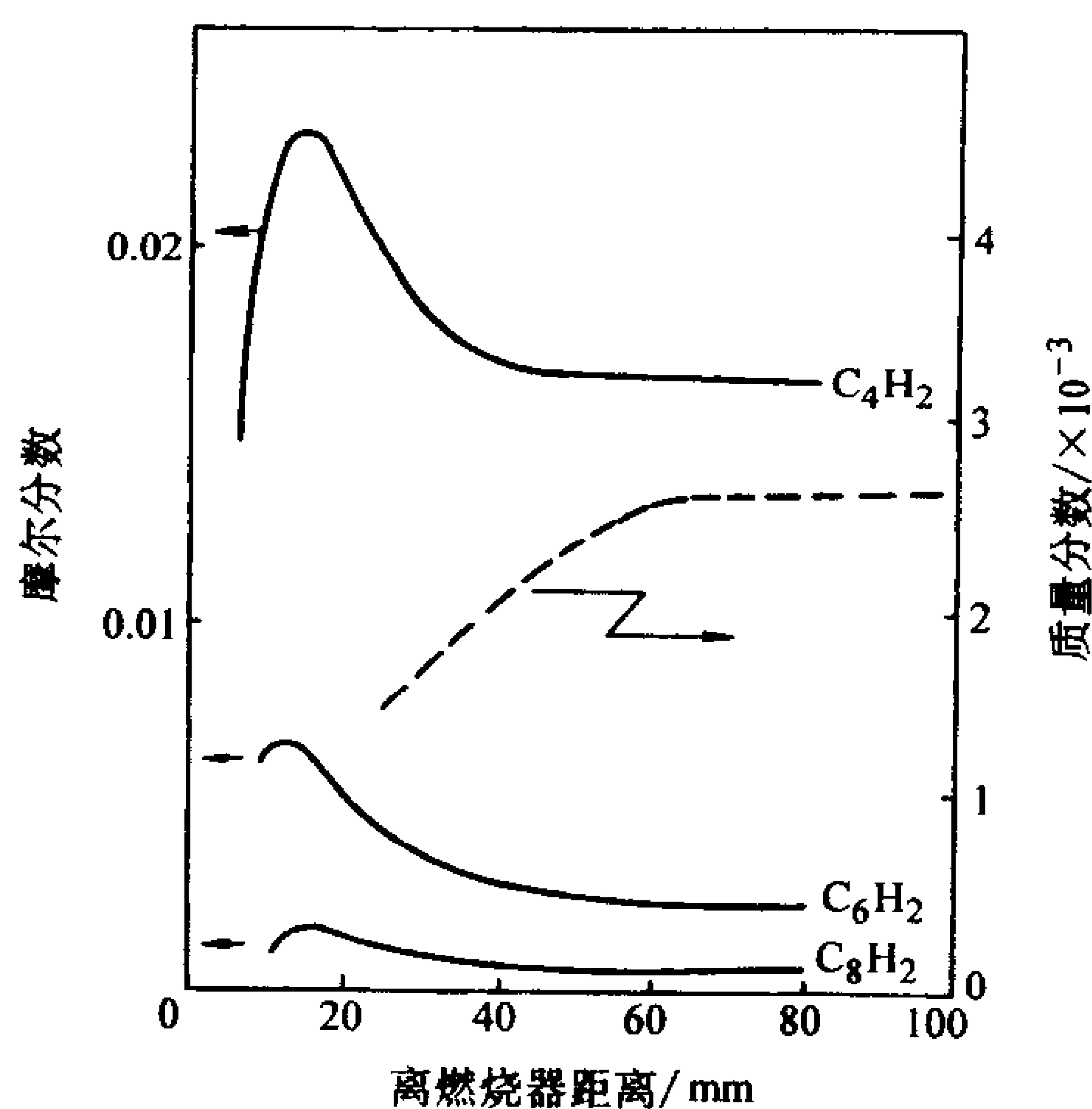


图 10-5　预混合火焰中心轴上聚乙炔类与碳黑的含量分布

由上述研究可知，在碳黑生成之际，若把乙炔作为主要中间物质，也与多环芳香烃中间体说一样，有很多问题值得商榷。

10.2.1.3　烃离子说

温伯格在 1962 年就发表了关于电场对火焰影响的研究结果，并又指出了正离子在核生成过程中的重要性，显然碳粒子在火焰的反应区中生成的正离子上长大，和它们在正常的核上长大是完全一样的，温伯格的实验结果指出，当碳粒子很小时，它们带正电荷。因此他们就能够用电场来控制这些粒子，并通过调整这些粒子在所谓的火焰高温热解区中的停留时间来控制碳黑粒子的尺寸。在此基础上，霍华德（Howard）便以烃离子中间体说取代多环芳香烃中间体说和乙炔中间体说，认为存在于火焰反应带中的 $C_3H_3^+$、CHO^+ 等烃的阳离子，是形成碳黑核的基本物质。简言之，若分别以 M 和 M^+ 表示烃分子和烃离子，以 S 表示由两种以上的烃化合而成的物质，则可通过以下的反应机理，说明碳黑迅速生成的过程：



$$M + M^+ \rightarrow S \tag{10-9}$$



$$S^+ + e^- \rightarrow S \tag{10-10}$$



$$M \rightarrow M^+ + e^- \tag{10-11}$$

与式（10-9）、式（10-10）两个生成S的离子反应过程相平行，M^+由反应式（10-11）产生，并再次参加式（10-9）的反应。反复进行的结果，使碳黑急剧增加。在实际火焰中，当空气燃料物质的量比稍有变化时，火焰由蓝焰迅速变成辉光火焰。霍华德根据上述的机理，对这种现象进行了定性的解释。在火焰的主燃区内，有烃的阳离子产生，而且离子反应快速进行。不过，分析烃的阳离子比分析多环芳香烃与乙炔更困难，故对于这一学说，还有待进一步验证。

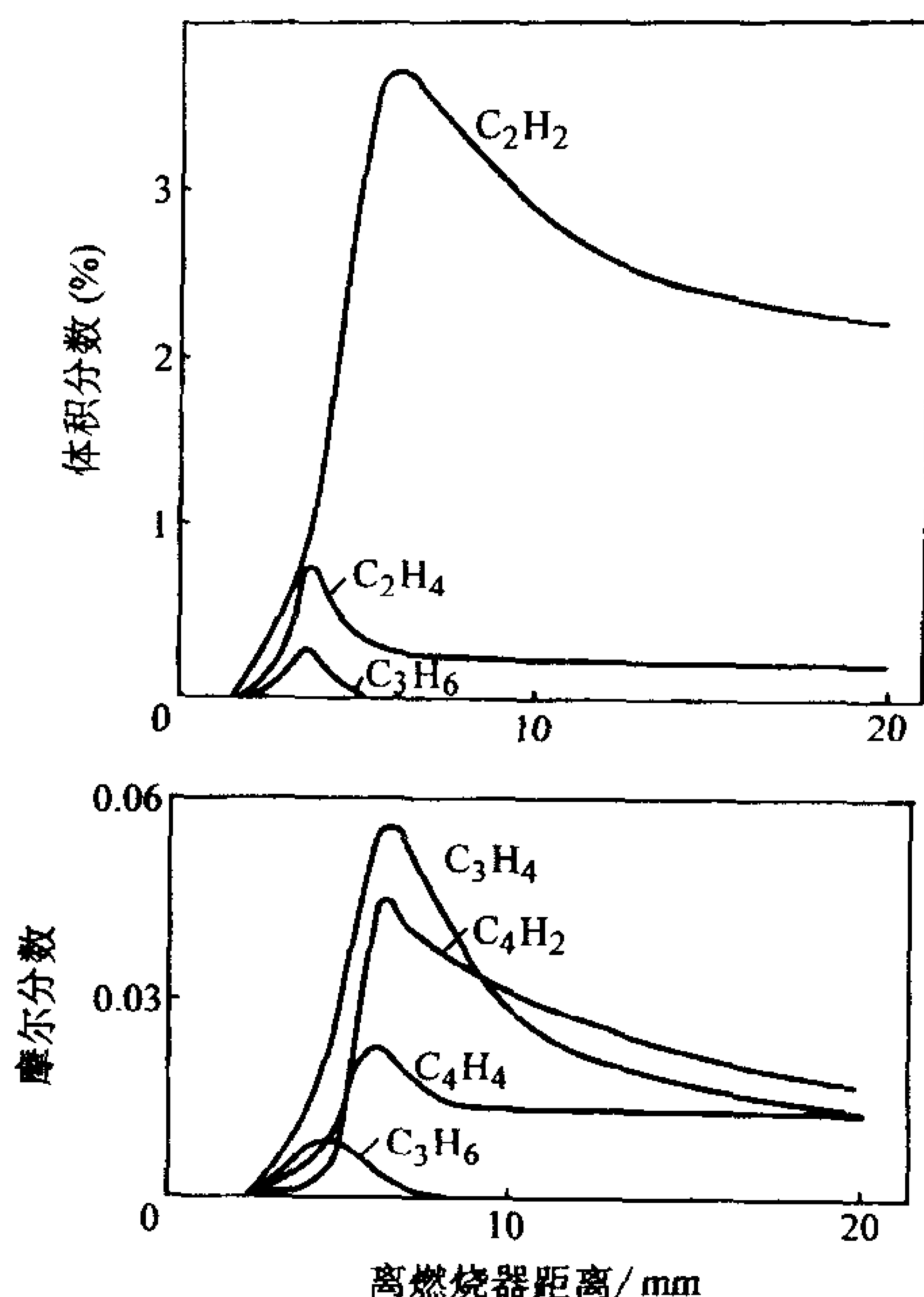


图 10-6　在 CH_4+O_2 火焰中心轴上 C_2 系烃与 C_3—C_4 系烃的浓度分布

注：CH_4/O_2 物质的量化 = 1.27；

流入气体流量 = $335\times10^{-3}m^3/h$

从前面的讨论显然可以得出燃料的分子结构是影响碳黑生成的主导因素，但是否出现碳黑主要取决于这个核化步骤和氧化这些中间体的那些反应速率是否较快，不管是研究扩散火焰还是研究预混火焰，都会有不同排列次序的分子结构。扩散火焰的任一平面都存在一个从富燃料到贫燃料的广泛的燃料/氧化剂物质的量之比，因此扩散火焰中总会在靠近火焰处存在着一个高温，并具有高碳/氧物质的量比的区域。扩散火焰的这种特性就是它总是具有一定的发光度和相当容易产生碳黑的原因，预混火焰必须具有很高的燃料氧物质的量比才能发光和产生碳黑，扩散火焰中总是首先在顶部出现碳黑，这一观察结果表明，在燃烧器出口必定会产生聚集活化中间体并由此流向火焰顶部。

10.2.2　预混火焰中碳黑生成的影响因素

限制碳黑生成的临界过剩空气系数，是表示预混合火焰的碳黑特性的重要参数之一。根据热力学平衡理论，临界过剩空气系数相当于O/C物质的量比为1时的过剩空气系数。实际上，由于还要考虑反应速度方面的因素，故临界过剩空气系数的数值将更大。表10-5表示斯特里特（Street）使用本生火焰时所得到的限制碳黑产生的临界过剩空气系数（或称O/C物质的量比）。此外，还有赖特（Wright）使用均匀搅拌燃烧器所得到的结果。从整个变化倾向看来，在使用均匀搅拌形燃烧器时，由于气体在高温区的滞留时间长，且接近于平衡状态，故临界过剩空气系数变小。

对于所有的火焰，压力越低则析出碳黑的趋势就越小，这种受压敏感性与核化过程中的所有反应速率的下降是一致的，但对于平板型与圆锥形的预混合火焰，若通过燃烧器的燃料流动速度一定，则压力对产生碳黑的 O/C 物质的量比的影响极小，另一方面，气体预热温度对临界 O/C 物质的量比的影响为：随着预热温度的升高，临界 O/C 物质的量比降低。

采用燃料中**碳转化成碳黑的百分比**（%）表示来自预混合火焰的碳黑生成量，以研究 O/C 物质的量比和压力对碳黑生成量的影响，所得的结果分别如图 10-7a、b 所示。所研究的燃烧系统，分别采用正已烷和苯的湍流预混合火焰。在本生火焰中，O/C 物质的量比对碳黑生成比例的影响特别显著。O/C 物质的量比越低，碳黑的生成比例越大。对正已烷系的火焰，在临界 O/C 物质的量比附近，也出现同样的趋势。

表 10-5　抑制碳黑产生的临界过剩空气系数和 O/C 物质的量比

燃料	分子式	预热温度/℃	本生火焰 过剩空气系数（O/C 物质的量比）	均匀搅拌燃料器 过剩空气系数（O/C 物质的量比）
乙 烯	C_2H_4	180	0.56（1.67）	0.48（1.43）
丙 烯	C_3H_6	180	0.60（1.79）	0.47（1.40）
丁 烯	C_4H_8	250	0.69（2.08）	0.49（1.48）
丁二烯	C_4H_6	230	—	0.49（1.35）
苯	C_6H_6	230	0.70（1.75）	0.70（1.75）
甲 苯	C_9H_{12}	230	0.75（2.08）	0.67（1.71）
二甲苯	C_9H_{12}	230	0.78（1.92）	0.62（1.71）
萘 满	$C_{10}H_{12}$	230	0.87（2.27）	0.70（1.80）
萘 烷	$C_{10}H_{18}$	190	0.79（2.30）	—
一甲基萘	$C_{11}H_{10}$	200	0.97（2.38）	0.66（1.62）
苯 胺	$C_6H_5NH_2$	235	0.79（2.30）	—
丙 酮	$(CH_3)_2CO$	245	1.42（1.42）	—

在预混火焰中，从分子结构来看，生成碳黑的趋势是不同的，其碳黑生成量大小的顺序为：

萘 > 苯 > 醇 > 烷 > 烯 > 醛 > 炔

显然，通过燃料与氧的反应能力就可能准确地说明这种大致的次序变化，燃料和一些燃料中间体的快速氧化可以除去聚合初级粒子，炔、醛和烯在高温

下很活泼，相反芳香烃化合物依然不活泼。

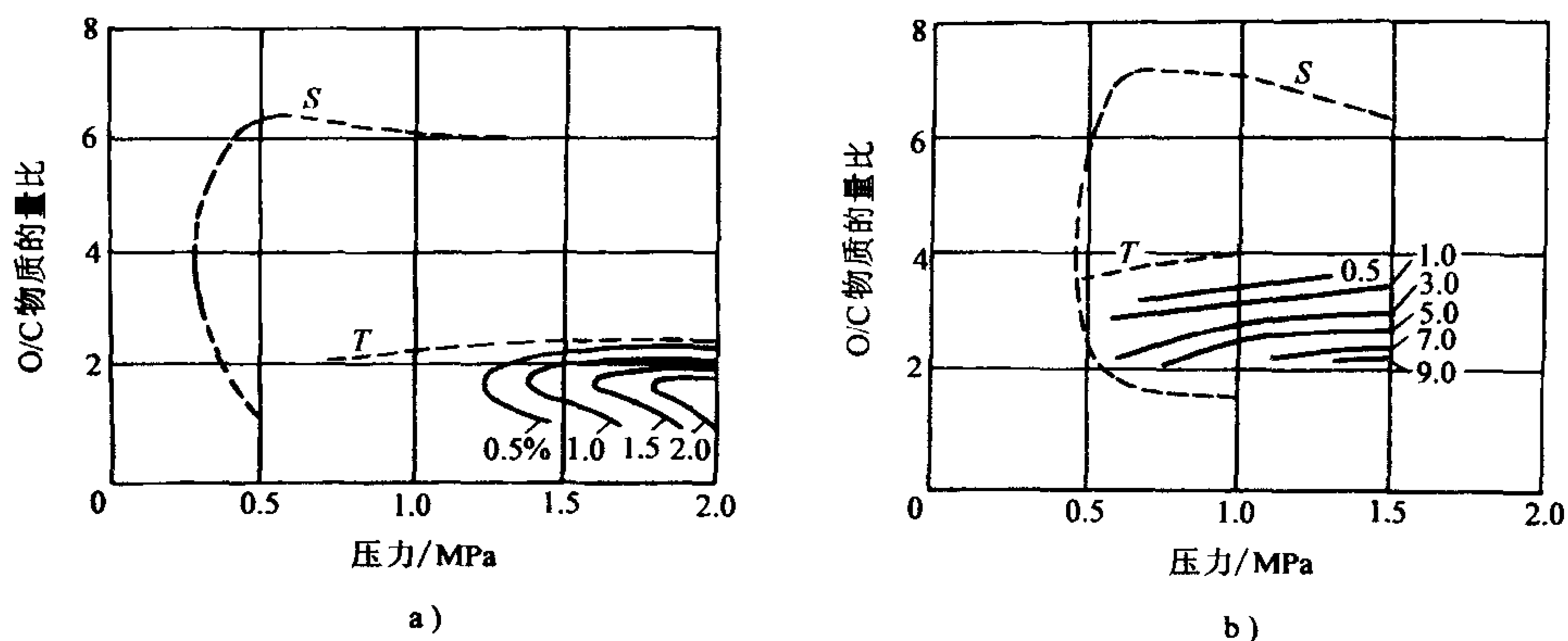


图 10-7　O/C 物质的量比和压力对碳黑生成量的影响

T—碳黑发生点　S—火焰稳定界限

10.2.3　扩散型火焰中碳黑的生成机理

在扩散型火焰中碳黑的生成量大小按下列顺序变化：

萘 > 苯 > 炔 > 双烯 > 单烯 > 烷

或按更一般的次序减少：

芳香烃 > 炔烃 > 烯烃 > 烷烃

这种次序完全与所描述的生成机理一致。

10.2.3.1　层流扩散火焰

层流扩散火焰的特征之一是，在火焰面的内侧氧含量极低且存在着高温区，故在燃烧前期，燃料容易发生分解。由于燃料的热分解发生在碳黑形成过程的第一阶段，因此，影响热分解速度的因素，也影响到层流扩散火焰中碳黑的生成。

舒拉（Schalla）等研究了压力对扩散火焰中产生碳黑的临界燃料流量的影响，实验结果如图 10-8 所示，从图中可以看出，临界燃料流量随着压力的升高而降低，大致上呈反比关系。至于预热温度对碳黑生成量的影响，虽然有人曾作过若干关于芳香烃混合气的实验，但由于火焰温度因预热而上升的情况会受到碳黑生成速

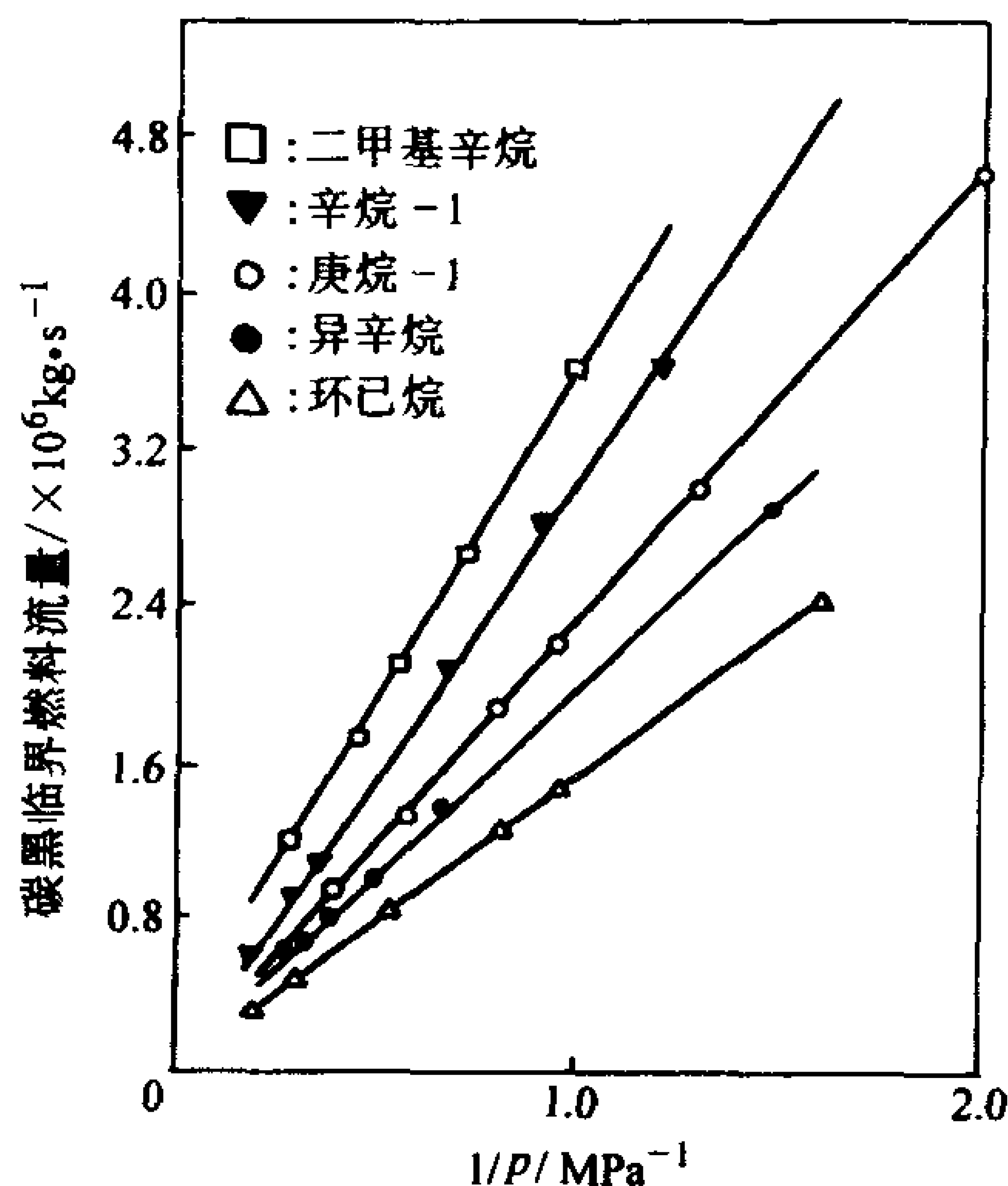


图 10-8　压力对产生碳黑的临界燃料流量的影响

度和再燃烧速度的双重影响，故其变化趋热尚未明确。

10.2.3.2 湍流扩散火焰

湍流扩散火焰中碳黑的生成特性与火焰的湍流特性密切相关，采用光散射法研究湍流火焰中碳黑浓度变化所得的结果表明，在湍流火焰中，碳黑是断续出现的。由此可以推知，碳黑生成于湍流涡中，并在湍流涡的四周独立存在，图 10-9 给出了碳黑浓度的频谱分析结果，发现在高湍流区域碳黑浓度与湍流强度呈 $-5/3$ 次方关系。毫无疑问，在湍流扩散火焰中，高强度的湍流可以迅速地使燃料与氧化剂混合，并增强碳黑初级粒子的氧化，同样，湍流预混火焰也有类似的趋势。

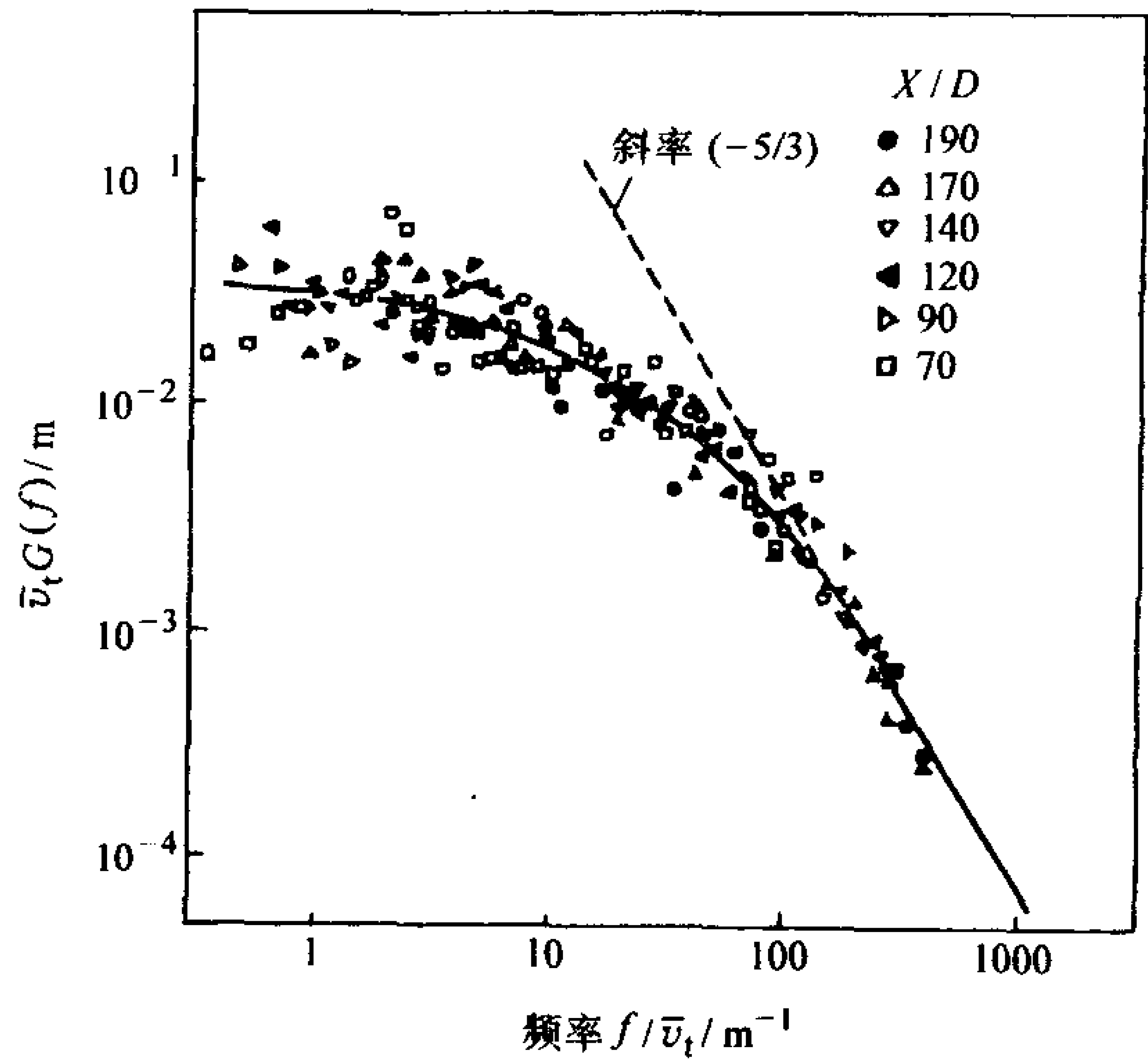


图 10-9 湍流扩散火焰中心轴上碳黑粒子引起散射光波动的功率谱密度分布

$\bar{v}_t$—轴向平均速度 G (f) —功率谱密度

X/D—到燃烧器中心轴的距离与燃烧器喷嘴直径之比

表征浮力影响的理查森数$\left(R_{if}=\frac{\pi}{4}\frac{g\rho_\infty L^3}{G_0}\right)$是描述湍流火焰的空气动力参数之一，它与丙烷空气火焰中心轴上碳黑最大浓度的关系如图 10-10 所示。在 $R_{if}\to 0$ 的强制对流区的尽头，碳黑的浓度变得很低，而在 $R_{if}\to\infty$的自然对流区的尽头，碳黑的浓度则趋于 $\bar{c}\approx 0.15\times 10^{-3}mol/m^3$。可见，参数 R_{if}对碳黑的产生有着重大的影响。

10.2.4 降低碳黑排放的措施

前面已经提到有许多方法可以降低碳黑的生成，如提高湍流度，加强一次生成碳黑的氧化和采用烟气再循环等等。也可以采用活性添加剂来降低碳黑的生成，在扩散火焰中，三氧化硫、气态氢、镍及碱土金属盐都往往会稍微抑制碳黑的生成。有意义的是，在一定的预混煤气火焰中，加入三氧化硫能显著地增加发光度。通过研究福吉尔（Feugier）就金

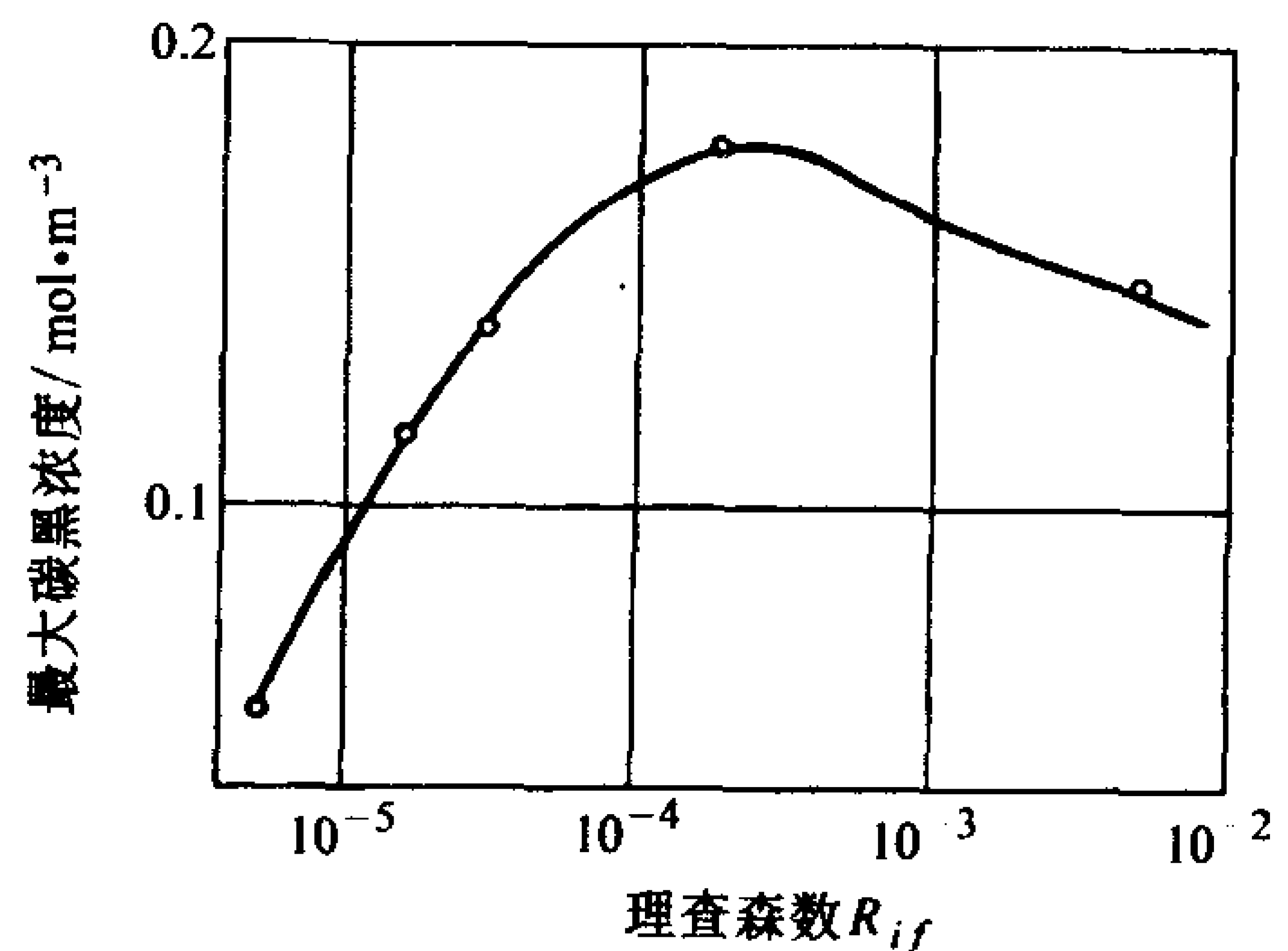


图 10-10 丙烷火焰中心轴上理查森数对碳黑最大浓度的影响

属添加剂对富乙烯-氧-氮预混火焰中生成碳黑的作用所得到的某些实验结果可以用来解释这许多影响。

福吉尔发现，轻微碳黑火焰生成的碳黑量随着加入钠盐、钾盐及铯盐而显著增大，金属的电离电位越低，则产生碳黑的趋势越大，这些实测结果显然符合于温伯格的正离子是核长大的良好部位的观点。他还发现锂盐、钡盐、锶盐及钙盐有强烈抑制碳黑的作用，一般地说，金属添加剂百分比越高，碳黑的减少量也越多，要注意钡盐是一种例外，当它减少到最小量时，碳黑生成的趋势还会上升，在钡盐量相当大的情况下，也会出现比不加任何添加剂的情况下还要大的碳黑量，研究初级碳黑粒子氧化和它们这些核化反应之间的竞争可以解释锂盐和碱土金属盐的抑制作用。

众所周知，锂进行如下反应：

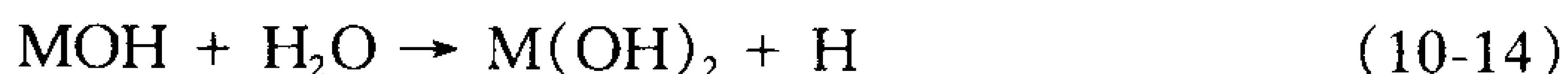


$$Li + H_2O \rightarrow LiOH + H \tag{10-12}$$

很容易生成氢氧化锂，同样，碱土金属按如下反应次序



$$M + H_2O \rightarrow MOH + H \tag{10-13}$$



$$MOH + H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H \tag{10-14}$$

也生成它们的氢氧化物，反应式中，M 表示碱土金属，其次假定在这些反应中生成的 H 基对水分子起化学作用后产生羟基：



$$H + H_2O \rightarrow OH + H_2 \tag{10-15}$$

由于所有反应系统或是富燃料或是缺氧的，因此不能通过这些 H 基对氧分子的化学作用生成羟基，于是就假定，这些羟基有易于使碳黑初级粒子氧化以防止碳核化的作用。

在硫氧化反应中，就可以知道 SO_3 在扩散火焰及预混火焰中对于碳黑生成的影响是不同的。

10.3 油燃烧时碳黑的生成

10.3.1 油燃烧时碳黑的生成机理

10.3.1.1 喷雾燃烧系统中碳黑的生成

液体燃料燃烧时与气体燃烧过程有类似也有区别，许多液体燃料燃烧首先燃料蒸发，变成气相燃烧。除重质油燃烧时可能会产生残碳型碳黑外，液体燃料燃烧时形成碳黑过程与气相燃料相同，也要经过核化及长大过程以及生成后的氧化过程，由于氧化过程在前面已予以介绍，这里主要介绍碳黑生成的前面两个阶段。

卡克拉波梯和郎格认为燃烧液体燃料时碳黑的形成过程如图 10-11 所示，并

指出柴油机中碳黑的核心亦是以多环（例如十环以上）芳烃为主体的六角片状晶体。其组分绝大部分为碳，含少量的氢。柴油的氢碳物质的量比 H/C 为 1.75～1.85，而脱氢聚合后生成的碳黑，其氢碳物质的量比 H/C 为 0.1～0.35。

由于碳黑的生成过程的复杂性，目前尚未有一个确切的数学表达式可以用于描述其全过程，克恩（Khan）提出对于柴油发动机碳黑的生成反应速率与未燃混合气的燃料空气化学计量数比 ϕ 的 3 次方成正比，活化能约 167kJ/mol，而碳黑氧化速率与局部氧化区氧分压 p_{O_2} 成正比，其活化能为 164kJ/mol，则碳黑的生成反应速率为

$$\frac{ds}{dt} \propto \phi^3 \exp(-20000/T_f) \tag{10-16}$$

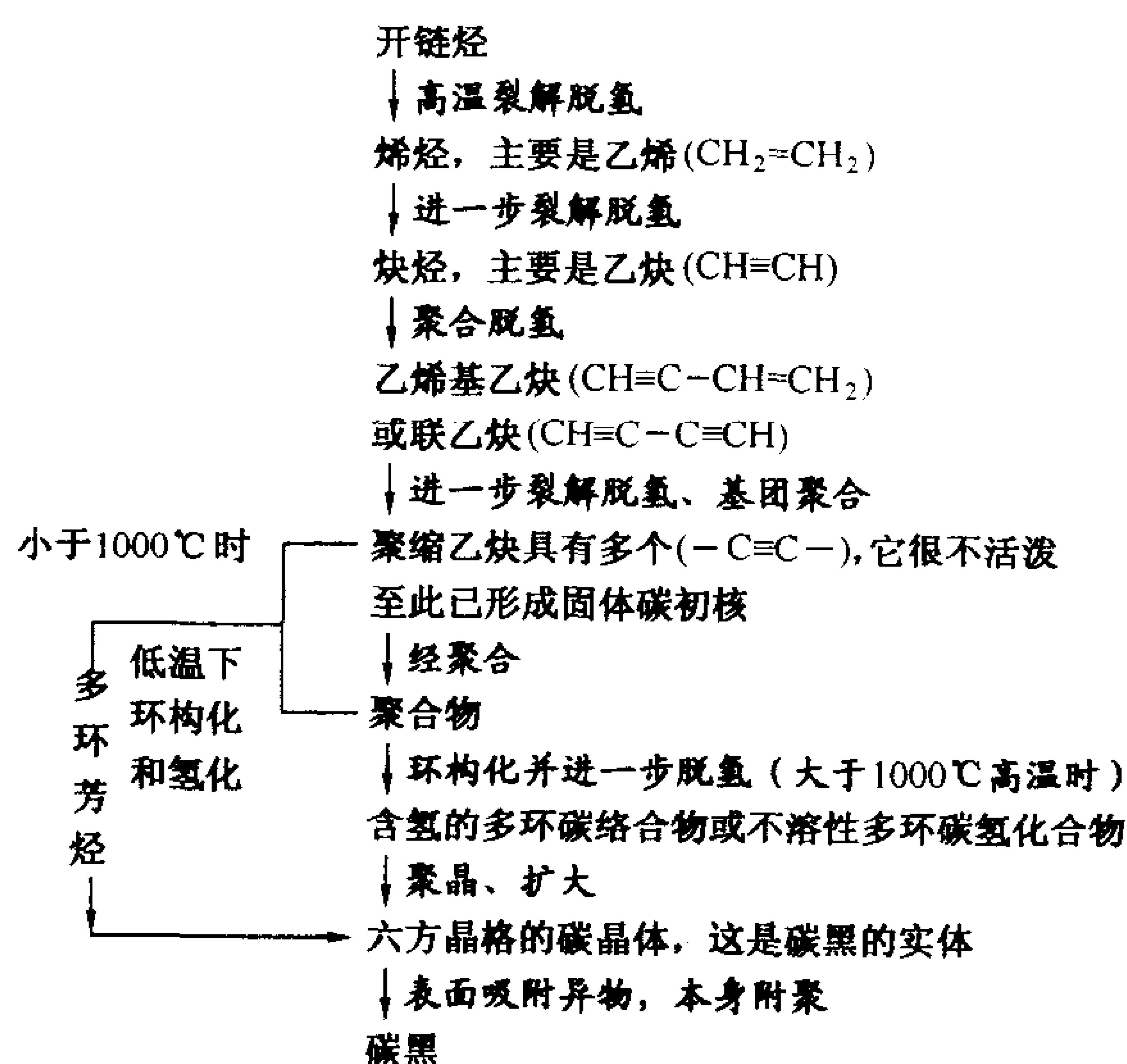


图 10-11 液体燃料的碳黑形成过程

碳黑的氧化反应速率为

$$-\frac{ds}{dt} \propto p_{O_2} \exp(-19650/T_f) \tag{10-17}$$

在此基础上克恩提出了下列碳黑生成的综合生成反应速率方程：

$$\frac{ds}{dt} = C_s \frac{V_f}{V_{NTP}} \phi^n p_f e^{-\frac{E_{as}}{RT_f}} \tag{10-18}$$

式中 s——单位标准状态体积中碳黑的生成量，单位为 g/m³；

C_s——碳黑生成率（标准状态下）系数，单位为 mg/（m³·s）；

V_{NTP}、V_f——燃烧室和碳黑生成区的体积，单位为 m³；

p_f，p_{O_2}——未燃燃料气及氧分压，单位为 kPa；

E_{as}——碳黑生成综合反应活化能，$E_{as}=167.36\ \text{kJ/mol}$；

ϕ——燃料空气化学计量数比。

10.3.1.2 积炭

液体燃料燃烧时在燃烧器的壁面或燃烧器口可能会产生积炭，积炭与燃烧器内的碳黑生成有差别又有类似之处，但具体的温度及裂解条件是不同的，且成核长大的过程可以说是完全不同的。

可以认为直链烃燃料受热裂解的机理如下，直链烃受热而活化，首先使自己的C—C键断裂（其C—H链结合较牢固），从而在热裂解初期就生成不同烃基，这个游离烃基R引起夺氢反应、热分解反应和游离基反应，其中，夺氢反应可用下式表示

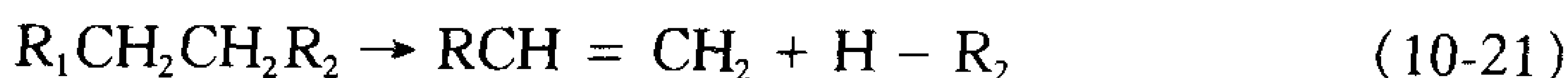


$$R_1 + R_2H \rightarrow R_1H + R_2 \tag{10-19}$$

热分解反应可用下式表示



$$R_1CH_2CH_2R_2 \rightarrow R_1 - R_2 + CH_2 = CH_2 \tag{10-20}$$



$$R_1CH_2CH_2R_2 \rightarrow RCH = CH_2 + H - R_2 \tag{10-21}$$

游离基反应式为



$$R_1 + R_2 \rightarrow R_1R_2(\text{稳定生成物}) \tag{10-22}$$

此游离基因条件不同而产生多种反应，这些反应的中间产物之一总有烯烃，尤其是乙烯。因为烯烃是不饱和烃，是一种不稳定的化合物，烯烃很容易与空气中的氧化合成皮状物质和胶状物质，这些皮状或胶状物质附于燃烧器零件的表面，就成为积炭的雏形。

当温度进一步升高，烯烃受热脱氢成为炔烃，从而双键变为三键，氢碳物质的量比进一步下降。长链益趋变为短链，以及最后脱氢成炭，积炭到一定厚度后，由于长期高温的加热和氧化，胶粘皮状的积炭会变成干燥块状的积炭，最后由于燃烧，振动和积炭本身的龟裂等原因，会使过厚的和汽化了的积炭烧掉或脱落，脱落和烧掉的积炭，其中一部分以碳黑的形式排出，而碳黑的一部分又会附于积炭的表面，成为其一部分。

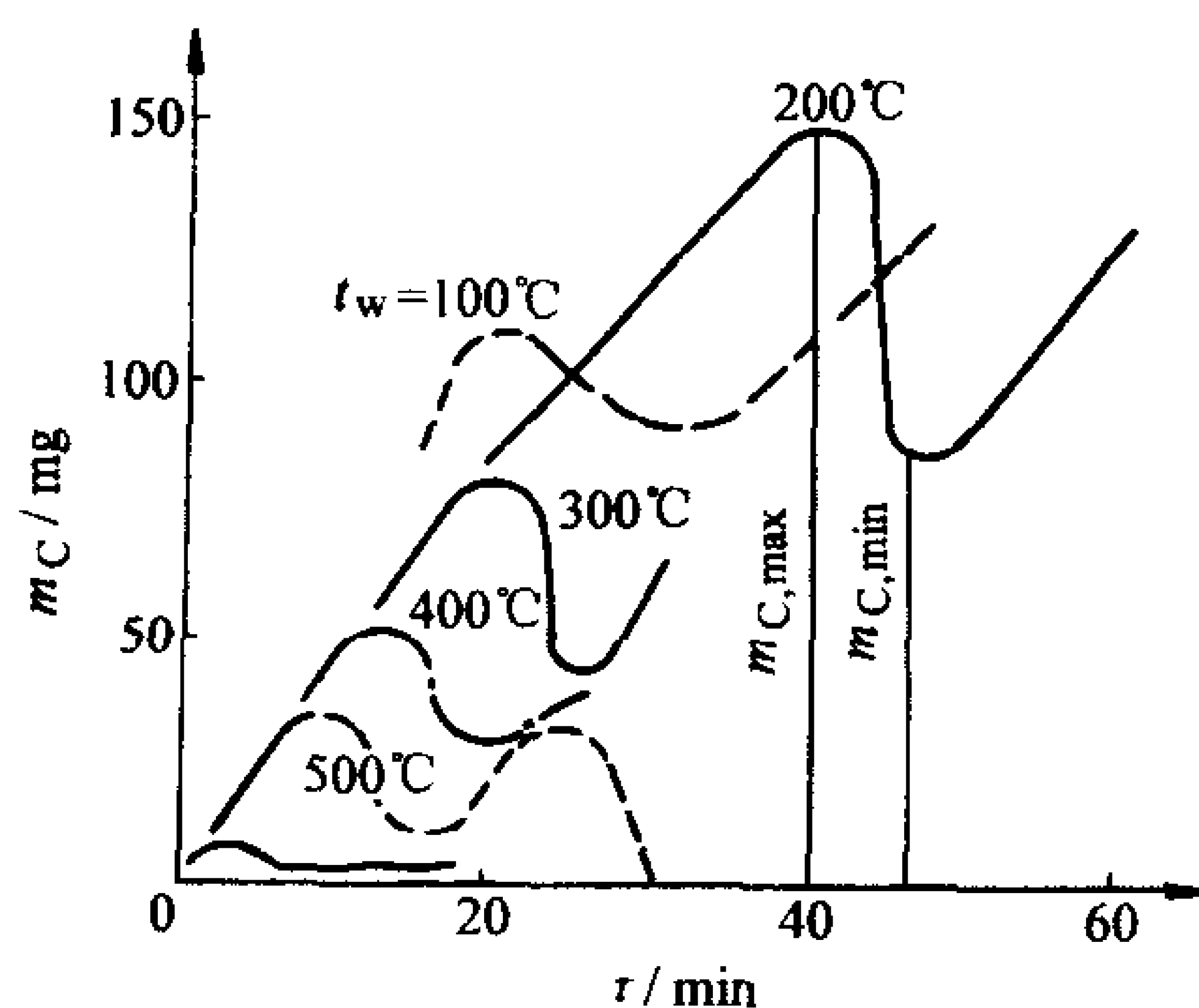


图 10-12 积炭量 m_C 与壁温 t_w 和积炭时间之间的关系（$n=600\text{r/min}$）

图 10-12 给出了某柴油机积炭量 m_C 与壁温 t_w和积炭时间之间的关系，从图中可以看出：

1）当壁温为 200℃ 左右时，积炭的综合生成速率和峰值累积值为最大，这

说明在该温度区域时，积炭的生成速率最高，而氧化和脱落的速率不大。

2）壁温 100℃ 左右时的积炭速率次之，而当 $T_w>200$℃ 时，积炭的综合生成速率开始下降，随后，温度越高，积炭综合生成速率越低；

3）每一条积炭曲线都有低谷段，壁温为 200℃ 时的低谷段最明显，而 200℃ 以上时，温度越高，则低谷段愈不明显。这说明壁面上的积炭增长到一定厚度，由于逐渐变干燥和脆化，加上高速气流冲击和振动等，积炭层会脱落一部分，甚至全部脱落，也有的是积炭层过厚，凸出于燃烧室表面而直接被烧掉表面层。

柴油机积炭的组成中，大部分是未燃碳（质量分数约占 75%～80%），有少量的未燃氢（质量分数约占 2%～6%），其余为灰分、金属、硫和杂质等，合称为余物（质量分数约占 15%～25%），图 10-13 给出了积炭组分与壁温之间的关系，从图中可以看出：

1）不同的壁温，其积炭的组分是不同的。

2）在壁温为 300℃ 左右时，积炭中含碳量达到最高值，温度过高和过低，其含碳量均下降。

3）含氢量随壁温 T_w 的升高而下降。

4）杂质（余物）随温度的升高而增加。

5）碳氢质量比 C/H 随温度的升高而增加。

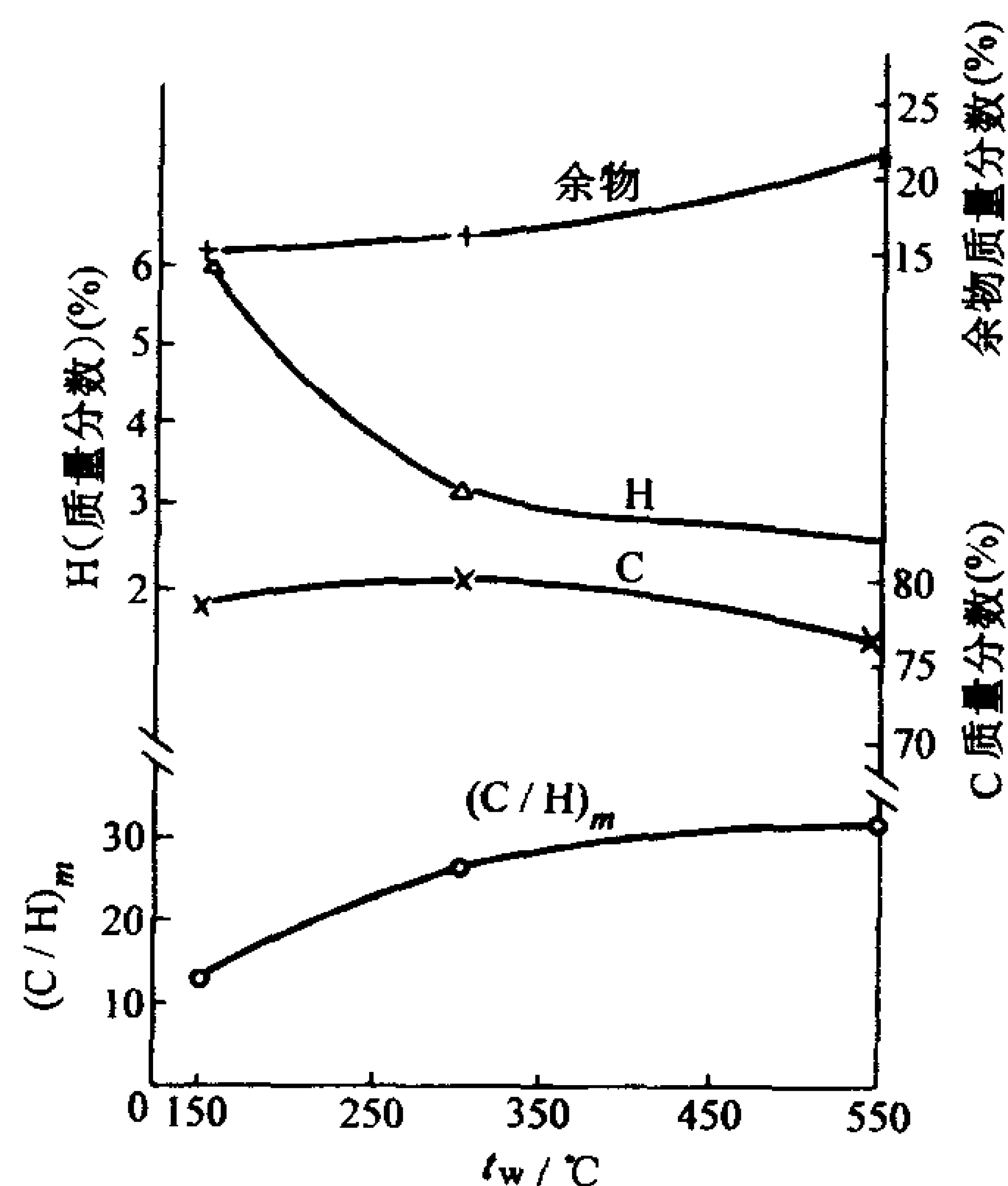


图 10-13　积炭组分与壁温 T_w 的关系

注：燃油组分：C 质量分数为 86.2%；H 质量分数为 12.5%；S 质量分数为 0.81%；N 质量分数为 0.49%；$(C/H)_m=6.9$

10.3.1.3　残碳型碳黑

许多种类的重质油燃烧时，残碳型碳黑与气相析出型碳黑同时产生，与气相析出型碳黑相比，残碳型碳黑的生成过程比较单纯。可以认为，重质油的喷雾燃烧分两个阶段进行，第一阶段称为液滴燃烧，喷雾过程初期产生的微小液滴，由于处在周围的高温环境而蒸发燃烧。第二阶段是固体燃烧阶段，通常，由于残碳的燃烧速度较慢，故当残碳在炉内停留时间较短或者炉内温度较低时，未燃的碳将从燃烧室出口处排出，这就是所谓的**残碳型的碳黑**。佐贺井通过解析单一液滴的二段燃烧过程，并根据喷雾初期液滴粒径的分布导出了最终碳黑粒径的分布。若已知液滴燃烧终了的时间、固体燃烧速度常数和残留碳黑所占的比例，则当气体流形近似于活塞流时，佐贺井的研究结果基本上与实测值相等。

若设 K_l 为液滴燃烧速度，K_s为残留碳黑的燃烧速度，τ 为颗粒停留时间，a 为标准粒径油的碳化率，则液滴初始粒径 D_p 和所产生的碳黑粒径 D_s 有如下的关系：

$$D_p = K\left(D_s^2 + K_s\tau\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10-23}$$

式中

$$K = \left(\frac{K_l}{K_s + K_l a^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10-24}$$

因此，当液滴的初始粒径 D_p 超过 $K\sqrt{K_s\tau}$时，便产生碳黑。

由此可知，残碳型碳黑的生成，与气相析出型不同，它受喷雾液滴初始粒径的影响很大。

10.3.2 液体燃料燃烧时碳黑生成的影响因素

液体燃料燃烧时会有许多因素影响碳黑的生成，如，燃油的品质、燃烧系统的压力、氧浓度、温度、燃烧室内气流运动结构以及燃烧室和燃烧器的结构。本节主要介绍上述影响因素对燃烧室内碳黑生成的影响，最后一节介绍一下上述影响因素对积炭型碳黑生成的影响。

10.3.2.1 燃料特性的影响

液体燃料燃烧时，影响碳黑生成的因素，首先是 C/H 质量比、沸点等燃料本身的特征。一般来说，不同的燃油如果在同样的情况下燃烧，则含芳香烃量愈多的油其碳黑生成量也愈大，因为馏分愈重，则其高分子的烃愈多，燃烧时蒸发、混合和燃烧均较困难。科克尔（Kocker）在假设空气动力参数一定的前提下，研究了 C/H 物质的量比与碳黑生成量的关系及燃料沸点与碳黑生成量的关系，最后通过燃料常数 *BKZ* 总结出燃料特性对碳黑生成量的影响，即

$$BKZ = \ln(\nu \cdot \nu_{min}) + T_s/T_{smin} \tag{10-25}$$

式中 ν——燃料的 C/H 质量比；

ν_{min}——标准燃料的 C/H 质量比；

T_s——燃料的沸点；

$T_{s,min}$——标准燃料的沸点。

若选取正戊烷为标准燃料（$\nu_{min}=5$，$T_{s,min}=309\text{K}$），则 *BKZ* 和碳黑浓度的关系如图 10-14 所示。图中，随着 *BKZ* 的增大，碳黑浓度几乎是直线上升的。

10.3.2.2 压力的影响

许多研究者研究了压力对碳黑的影响，证明这种影响具有独特的形式，图 10-15 给出了压力对碳黑生成的影响，实验采用正庚烷液滴在空气中燃烧的形

式。从图中可以看出，当燃烧室内压力很低时，碳黑的生成量很低，在 0.8～1MPa 以下时，随着压力的升高，碳黑的生成量几乎呈线性上升，到大约 0.8～1MPa 有一个转折区，超过此值以后，压力再升高时，碳黑的生成量增加很少。

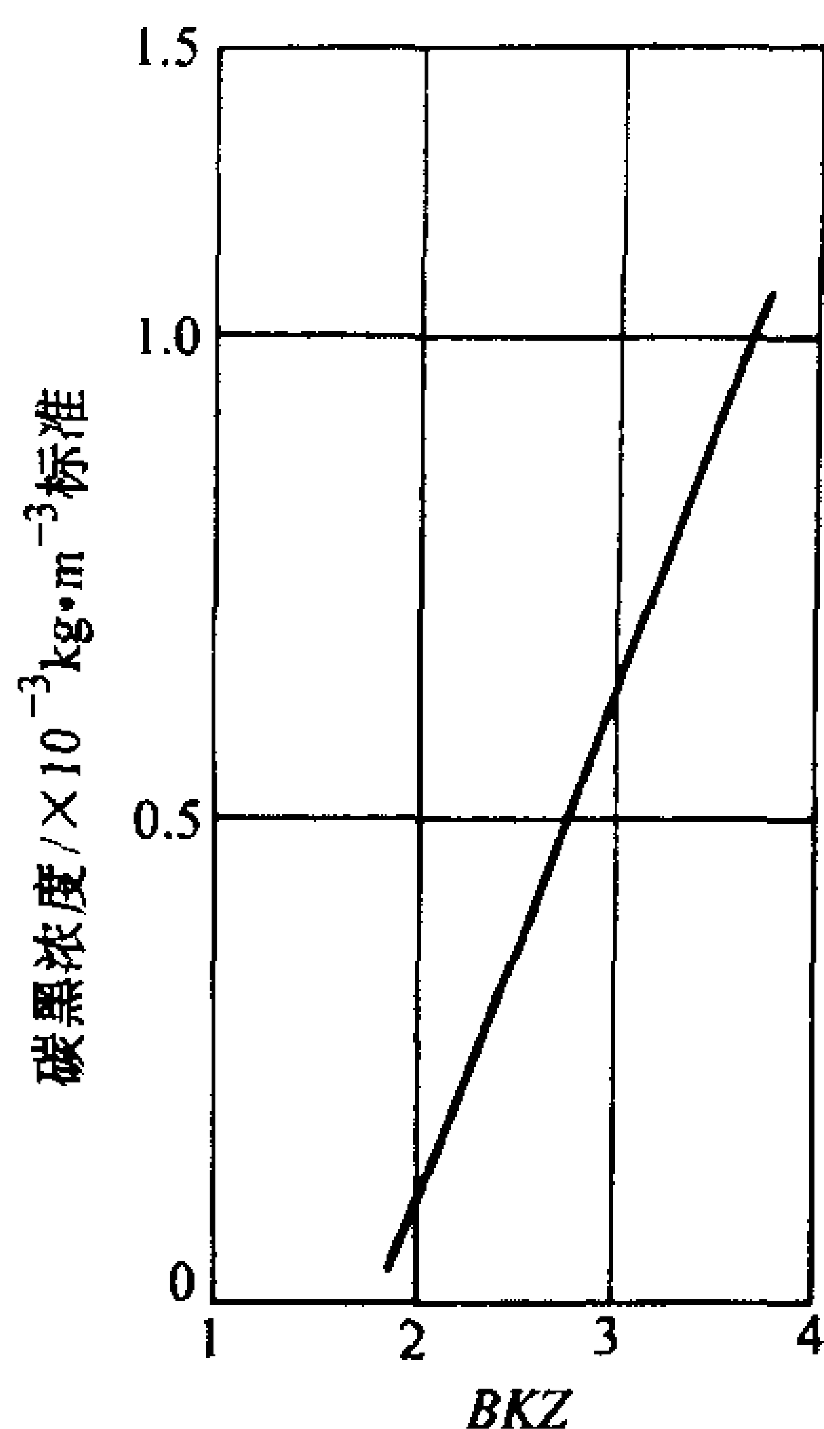


图 10-14 碳黑浓度与燃料常数 BKZ 的关系

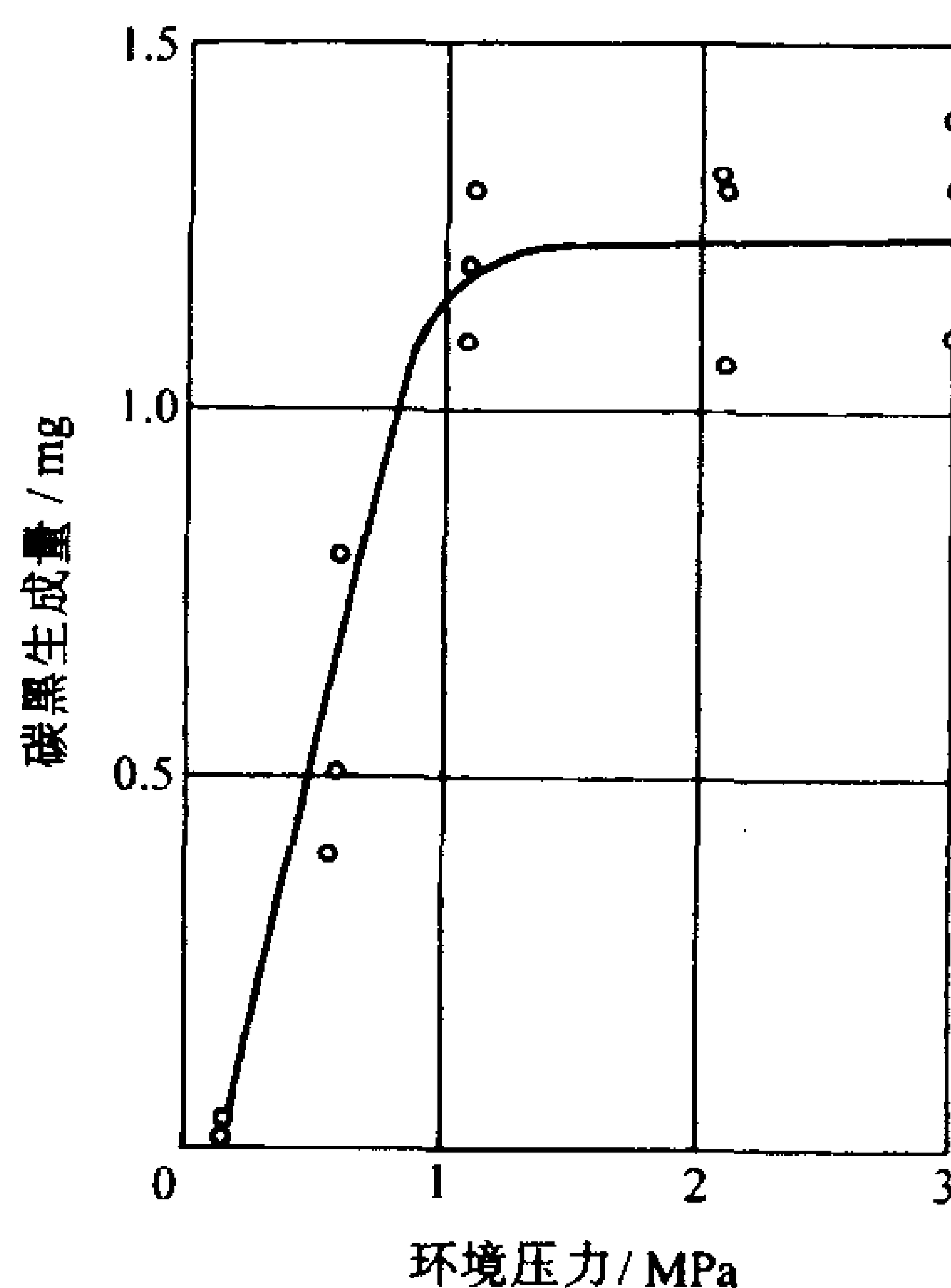


图 10-15 压力对碳黑生成量的影响

应该指出的是上述情况是在液滴单独燃烧时得出的，与实际燃烧室的情况不相同，例如在柴油机燃烧时，情况略有不同。由于柴油机燃烧时气缸内压力一般超过 2MPa，直至 10MPa 左右。根据上述研究，似乎燃烧室内压力的变化对碳黑的生成量影响不大。但是，由于柴油机气缸内压力是与温度及氧的含量密切相关，因而气缸内压力对碳黑的影响是与温度和氧含量对碳黑的影响交织在一起的。

10.3.2.3 氧含量的影响

单滴燃烧是喷雾燃烧的基础，但与实际的喷雾情况可能会有差别，上述压力对碳黑的形成中已谈到了二者之间的差别，图 10-16 是单滴燃烧时氧含量（体积分数）对碳黑生成量的影响。从图中可以看出，氧含量对液滴燃烧的影

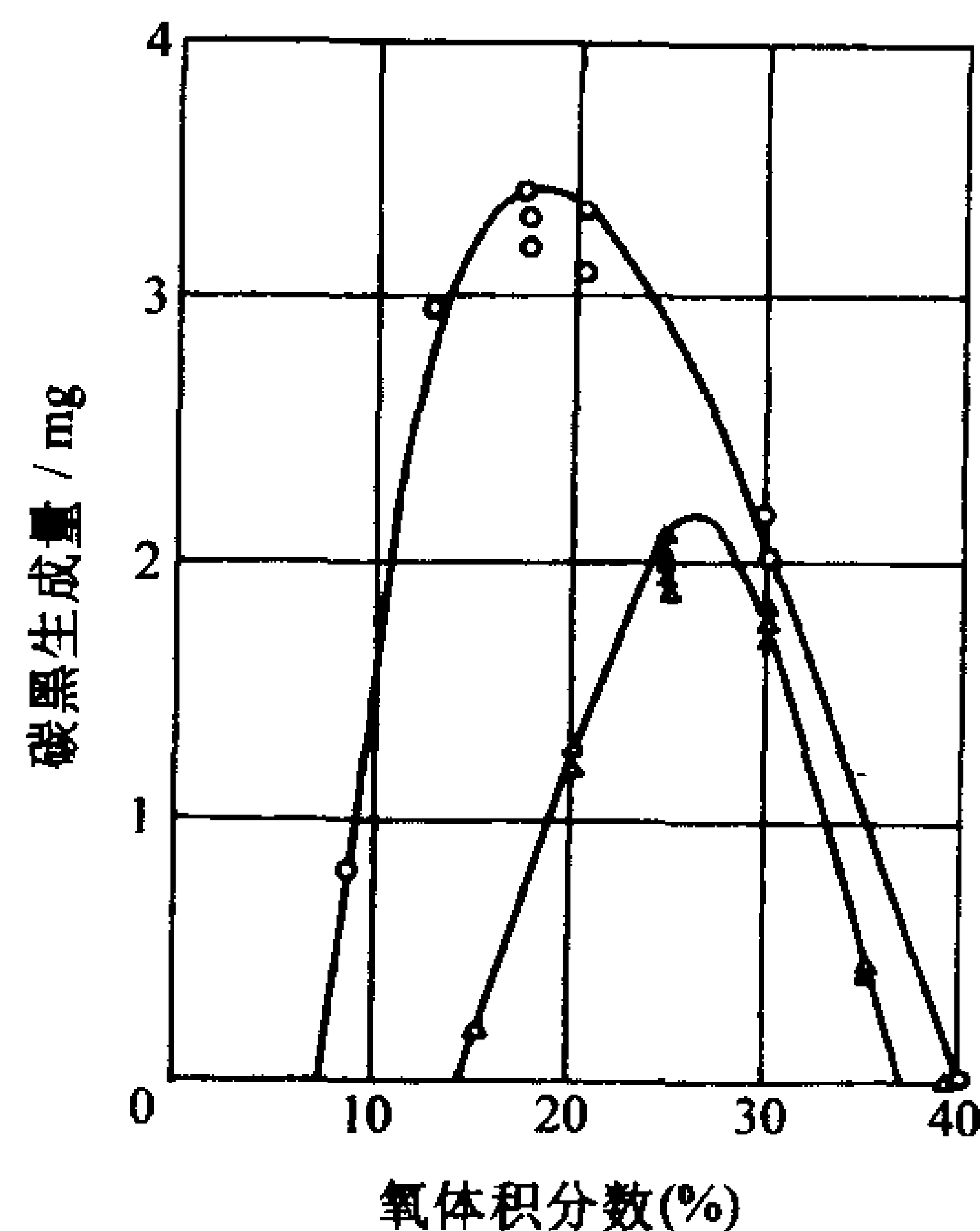


图 10-16 氧含量对碳黑生成量的影响

响不是单调的，氧的体积分数为18%附近处，碳黑的生成量最大，一般认为，这是由于氧含量增加时，随着火焰温度的上升，一方面促进碳黑的生成，另一方面又促进碳黑的再燃烧，这两种作用效果相反，从而产生上述的结果。

在实际的喷雾燃烧过程中，由于氧含量是不断变化着的，而且碳黑总是受生成和氧化的综合影响，所以影响碳黑生成和排放最根本的因素是过剩空气系数。由于生成碳黑的基本条件是高温、高压和缺氧。缺氧就是表观的或局部的过剩空气系数太小，烃类在缺氧时就有部分不完全燃烧或只能不完全燃烧，而烃类中氢是活泼元素，它很容易燃烧，因而经常是氢首先被燃烧掉，剩下的就是碳，或基本上是碳。

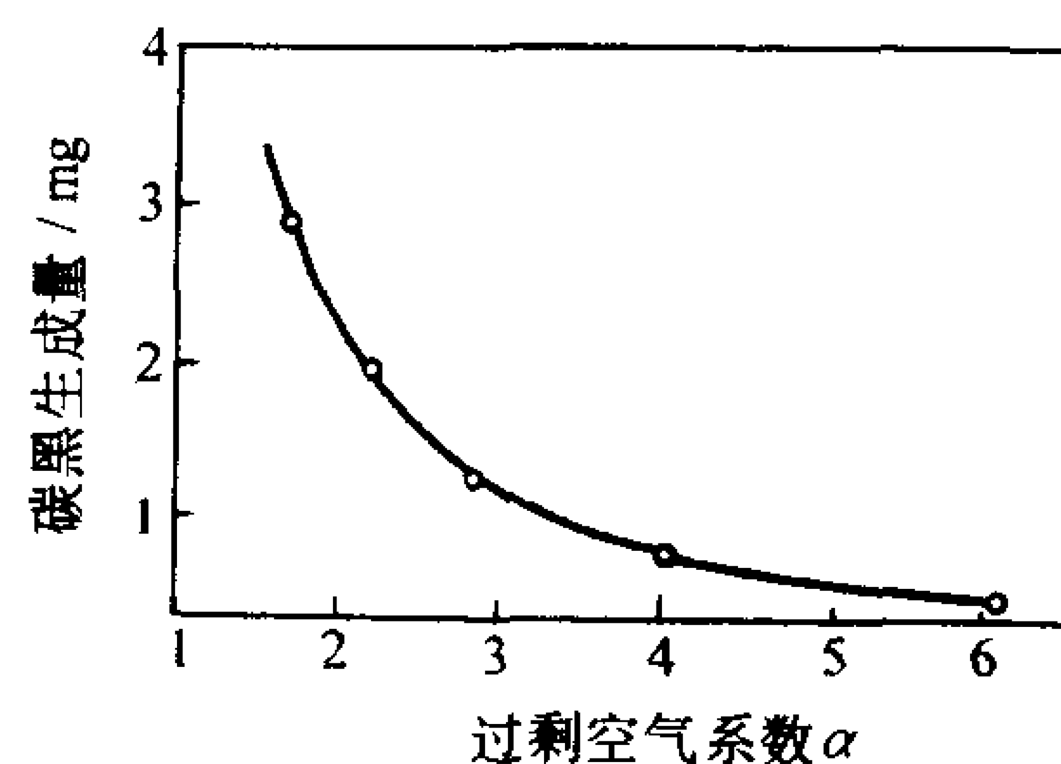


图 10-17 直喷式柴油机碳黑生成量随过剩空气系数的变化

对煤油与重油的喷雾燃烧的实验结果表明，在过剩空气系数小于1的燃料过浓区，碳黑生成量急剧增加，就碳黑而言，这主要是由于碳黑的燃烧区缺氧所致。图10-17给出了在柴油发动机上测得的碳黑生成量随过剩空气系数 α 的变化规律，从图中可以看出：在 $\alpha<3$ 时，α 增加后碳黑生成量迅速下降，当 α 大于5时，碳黑生成量趋近于零。

10.3.2.4 温度的影响

碳黑的生成条件是高温和缺氧，二者缺一，碳黑的生成量下降，所以火焰温度（或局部火焰温度）对碳黑的生成率和氧化率都有明显的影响。

图10-18给出了乙烯一氧扩散火焰中的碳黑生成量的质量分数与扩散火焰温度之间的关系，从图中可以看出，火焰中的碳黑生成量的质量分数存在一个峰值，其相应的温度约为2220K，在这一温度之下，碳黑随火焰温度的升高而增加，而当这一峰值碳黑出现之后，温度继续升高时，碳黑在高温下的氧化速度将大于其生成速度，使总的碳黑量随温度的升高而下降，当火焰升到2400K以上时，已有的碳黑几乎全部被烧完。

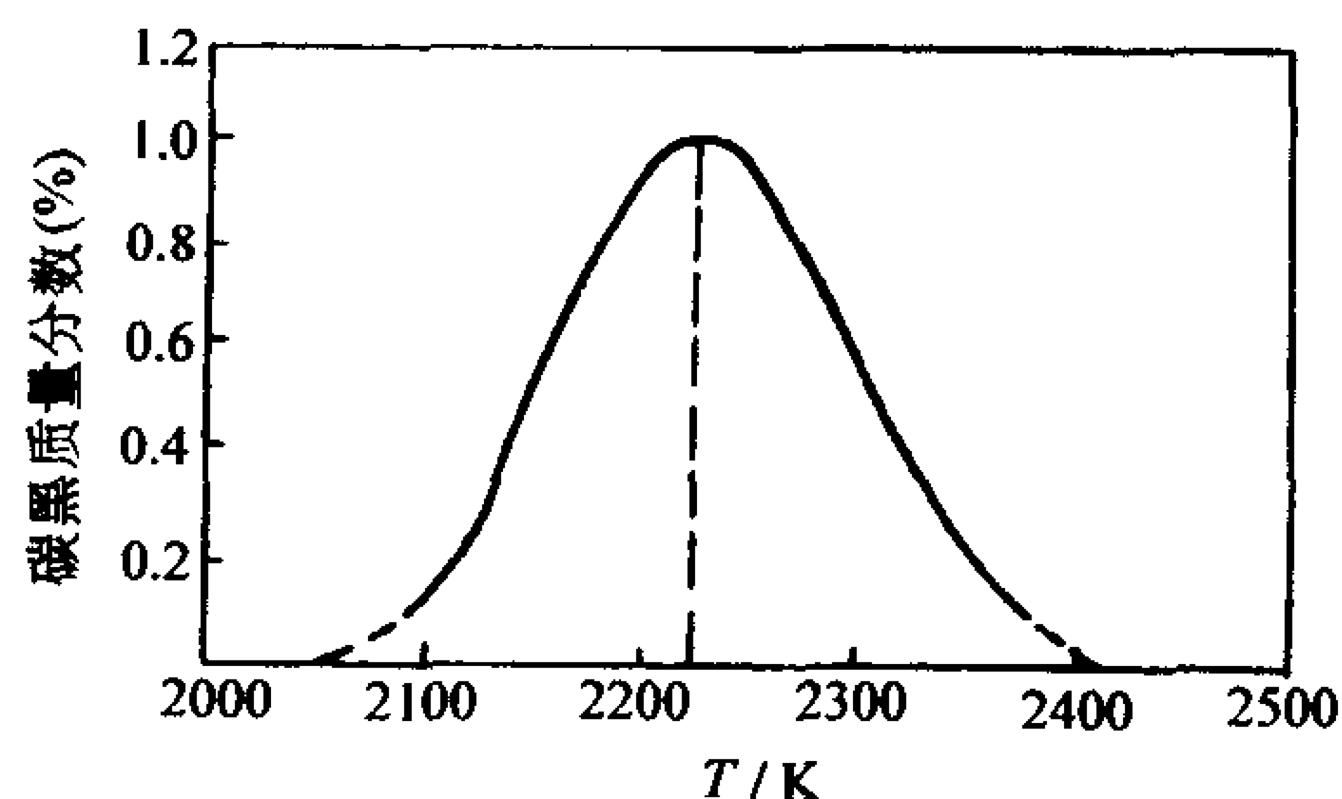


图 10-18 碳黑的生成量的质量分数与火焰温度的关系

综上所述，燃烧温度对碳黑的影响是分区段的。温度较低时，碳黑生成较少，氧化掉的亦少，并且碳黑随温度的升高而增加，碳黑生成量大于氧化量，当温度大于临界温度值（在不同燃料不同的火焰中是不同的）时，碳黑的氧化率会大于生成量，从而使碳黑的总量随温度的升高而减少。应当指出的是，这里指的温度不仅仅是指空间平均温度，

而更重要的是局部区域的火焰温度。

10.3.2.5 燃烧室内气流运动结构的影响

在气体燃料碳黑的形成中已提到，湍流强度的增加会降低碳黑的生成量。与此类似，对于液体燃料的燃烧，燃烧室内的涡流和湍流运动能减少碳黑的生成量，加速已有碳黑的氧化。强烈的湍流运动能帮助燃油的蒸发、混合和燃烧，可以减少局部的高温和局部缺氧，因而降低碳黑的生成量。

在燃烧过程中组织适当的气流运动能使混合气加速并均匀混合，根据实验研究，对于单个液滴的燃烧，可以有如下两种形式：

1）**扩散燃烧型**：从液滴表面蒸发出来的燃料与从周围扩散过来的空气在液滴周围形成扩散火焰。

2）**预混燃烧型**：从液滴表面蒸发出来的燃料与从周围扩散过来的空气充分混合，然后在液滴下游燃烧。

对于扩散型燃烧，在火焰面内侧，热分解往往在燃烧之前进行，所以易于产生碳黑；而对于预混燃烧型，由于其火焰接近于预混火焰，所以碳黑难以产生。因此，为了遏制碳黑的生成，应使燃烧接近于预混燃烧型式，这样，就需设法使火焰的形成位置移到液滴下游。一般认为，液滴与周围空气的相对速度对液滴燃烧的型式影响最大，相对速度增大，燃烧将以扩散燃烧型向预混燃烧型转化。通过上述讨论可以知道，适当提高气速可以降低碳黑的生成。

诸如燃烧室结构和燃烧器等的结构均会影响碳黑的生成，一般来讲，只要有利于燃料与氧气的混合，减轻火焰局部温度过高等均会使碳黑生成量有所下降。

10.3.2.6 对积炭的影响

与燃烧室内碳黑的生成相同，燃料中重馏分愈多（即轻馏分愈少）、含芳烃量和烯烃愈多（即含烷烃和环烷烃愈少）以及含硫、钒灰分和杂质等愈多（即油质愈差），则积炭就愈多。总之，燃油中氢碳物质的量比 H/C 愈低，则积炭就愈严重。

积炭量的多少与燃烧火焰温度特别是壁温有着复杂的关系。当积炭量低于某临界值时，火焰温度升高，积炭量增大，高于此临界值时，火焰温度升高，积炭量会下降，这与前述的温度对燃烧室内碳黑的形成相同。壁温对积炭的影响也存在着一个临界值（从图 10-12 中可以看出此临界值约为 200℃），当壁温远离此临界值时，积炭的综合生成速率下降，在此临界值左右时，积炭的综合生成速率为最大。

积炭量的多少还与液体燃料是否喷射到燃烧室壁面有关，当燃料直接喷射到壁面时的积炭量远高于不直接喷射到壁面的积炭量。对于发动机或锅炉受热面，燃烧室壁面的温度均有可能在 200℃ 左右，这正好是积炭较多的温度，但是，当燃烧室内有涡流，并在燃烧前有足够的时间以吹落壁面燃油时，或控制

燃烧室壁面温度，则积炭量就会下降。

10.3.3 液体燃料燃烧时碳黑排放量的控制

与燃用气体燃料时相同，燃用液体燃料时有许多方法可以降低碳黑的生成量，如提高过剩空气量、组织良好的燃烧室内的气流结构、采用烟气再循环、增加气流的湍流度和加入添加剂等。

10.3.3.1 提高过剩空气系数

碳黑生成的根本条件是缺氧和高温，提高燃烧的过剩空气系数 α，则基本上消除了缺氧这一根本条件（当然局部缺氧还会存在，但亦会显著减少）。同时，α 的增加还在一定程度上降低燃烧温度，这也有利于降低碳黑的生成。

前面已经谈到，根据图 10-17 可知，当 $\alpha<4$ 时，增加过剩空气系数 α 时，碳黑生成量会急剧下降；当 $\alpha>4$ 时，继续增加 α 时，碳黑生成量基本上保持不变，但此时碳黑生成量已经很低了。

10.3.3.2 合理组织燃烧室内的气流结构

前面已经谈到，在燃烧室中组织合理的气流运动（包括涡流和湍流等）能加速气体的混合并使混合气均匀分布。扩散燃烧的速率取决于混合气形成的速率，如能快速而均匀地形成混合气，则扩散燃烧接近于预混燃烧，从而使碳黑的生成量减少。适当的气流运动的另一作用是使燃烧成为湍流燃烧，使火焰处于湍流运动状态，从而尽量避免形成局部高温和局部缺氧。

在内燃机燃烧过程中，其根本特点之一是混合气的不均匀，这样火焰及温度亦不均匀，这种温差可达 1000K 以上。燃烧室中温度和浓度的局部性（局部高温、局部低温、局部过浓和局部过稀）是形成碳黑的重要条件和原因。而组织适当的气流运动是减少温度和浓度的局部性以及快速氧化的有效方法之一。但是，气流运动也不能过强，过强的气流运动会使射流过分偏转，造成相邻两射流前锋之间的重叠和干扰，反而使局部缺氧加剧化。

10.3.3.3 烟气再循环

根据实验研究，在锅炉中液体燃料燃烧时，供燃烧用的 O_2 含量越低，燃烧型式从扩散燃烧型式转化为预混燃烧型式的气液相对速度也越小。特别是采用氮气稀释时，若 O_2 在 14%～16%（体积分数）的范围内，则从扩散型转化为预混型的气液相对速度将等于零。可以采用**排烟再循环**等方法，使供燃烧用的空气中的氧含量降低，从而抑制碳黑的生成，根据实验研究，若氧含量（体积分数）降至 17%，且过剩空气系数接近于低值 1.0，则几乎可以完全遏制碳黑的产生。

10.3.3.4 采用添加剂降低碳黑

与前面谈到的气体燃料燃烧相同，在液体燃料燃烧时，加入添加剂确实能

够降低碳黑的生成，但对它的功能机理，目前的研究结果尚未统一。而且，降低碳黑生成的添加剂的成分也是多种多样的，其功能和机理也不尽相同。降低碳黑的生成率的添加剂的主要成分很多，但是，降低碳黑的生成量效果较好，从经济角度还可以接受的，首推碱土金属，其中特别是钡盐添加剂。

关于钡盐添加剂降低碳黑的生成率的机理有下列几种说法：

1）**离子机理**：钡在高温火焰中能充分电离。其离子作用于火焰中的分子或粒子，从而减少了后者的成核速率和凝聚速率。这就滞缓了碳黑在扩散火焰中的生成速率，或者使已形成的碳黑核心不能扩展，保持了较小的粒子，因而有利于后续燃烧过程将其燃烧掉，最终减少了排烟的碳黑。

2）**均相反应机理**：钡盐添加剂同火焰气体起均相反应（气相反应）从而生成羟基。这种羟基（OH）能够迅速清除碳黑的核心，这一作用过程贯穿火焰形成的始终，并使早期火焰光辐射显著降低。

3）**加速后燃机理**：认为钡盐添加剂并没有抑制碳黑形成的作用，而是促进了已有碳黑在后续燃烧中加速烧掉。实验表明，加钡盐添加剂后，排气温度增加 20℃以上，这可能是添加剂能促进碳氧化（因而放热）的明证。至于为何能促进后续燃烧的机理，根据分析可能有三种原因：①碳黑核附聚成较大颗粒或片状的现象被钡盐所制止；②钡盐降低了碳黑的着火温度，因而使其易于燃烧；③钡盐中的金属以原子状态而被释放出来，从而成为碳黑燃烧的催化剂，加速了已有碳黑的氧化。

总之，对添加剂抑制碳黑的机理，目前尚未有统一的说法，这尚有待于进一步的研究。

10.4　煤燃烧时碳黑的生成

煤是一种非常复杂的混合物，如果燃烧条件非常理想，煤就可以完全燃烧，即完全氧化。如果燃烧条件不够理想，特别是在挥发分析出阶段，供氧不足时，热解产生的挥发分会形成多环化合物，最终形成碳黑。在煤燃烧过程中生成的碳黑中含有芘、蒽、菲、晕苯、苯并芘、苯并蒽等成分，这些物质对人体的危害很大，其中不少是强致癌物质。

由于导致煤基碳黑生成的组分非常复杂，生成过程也十分复杂，目前很难对其进行全面的描述，碳黑的生成过程与煤种、挥发分析出过程中所处的氧含量、燃烧室内的混合情况及湍流流动状况、颗粒停留时间和温度等有很大的关系，而且煤基的碳黑形成的研究尚比较缺乏。实际上，由于挥发分中本身包含分子量约为 350 的芳香族组分，这样煤中碳黑的形成与纯气体燃料诸如甲烷和乙炔等燃烧时碳黑的形成有所不同，一般认为这些燃料燃烧时首先需形成芳香

烃，然后脱氢形成碳黑。

煤种对碳黑形成的影响极大，煤中的挥发分含量和挥发分的成分对碳黑的形成起重大的作用。根据研究，综合碳黑生成（指生成和氧化的综合结果）少的煤种，顺序依次为：无烟煤→焦炭→褐煤→低挥发分烟煤→高挥发分烟煤。

在挥发分析出和燃烧过程中的氧气含量对于碳黑的形成是一个重要的影响因素，一般认为在这一阶段只要提供一定量的氧就可以抑制碳黑的生成，而这个氧量低于理论氧气量（指挥发分燃烧的理论空气量）。有文献报道，在挥发分析出阶段只需提供理论氧气量的 75%（质量分数）即可抑制碳黑的生成。

即使提供充分的氧量，但若燃烧室内混合不均匀，在局部区域还可能造成氧含量过低，从而造成该区域碳黑生成量较大，所以要降低碳黑的生成必须组织良好的燃烧室内的流体动力场。与气体燃料燃烧时类似，湍流强度较大时由于湍流扩散的作用，会使碳黑生成量降低。

图 10-19 给出了碳黑生成率随颗粒停留时间的变化关系，从图中可以看出，碳黑生成量随颗粒停留时间的增加而上升，实验还表明，初始碳黑直径约为 25nm，而在 130ms 内团聚到直径为 200～800nm 的碳黑团。

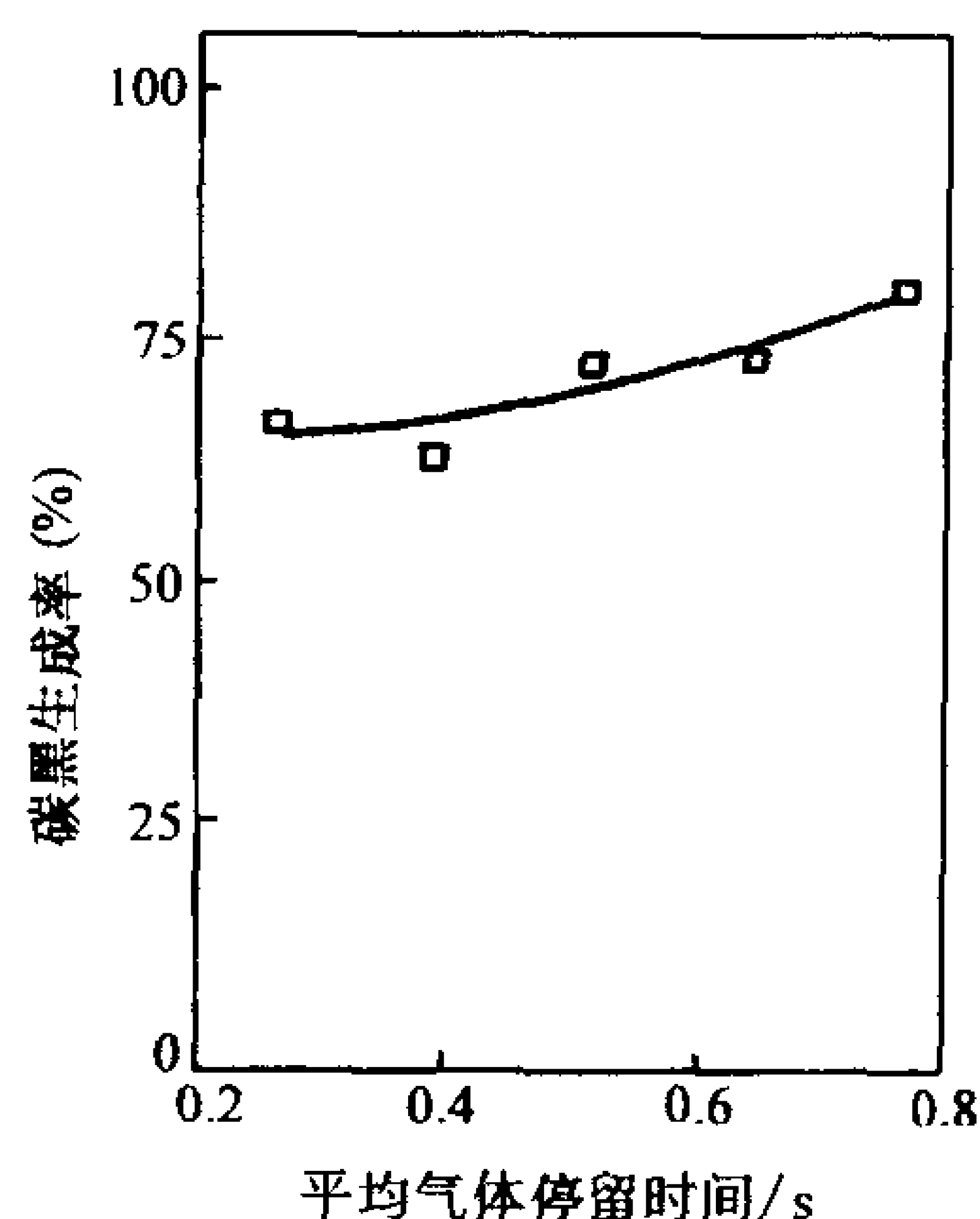


图 10-19 碳黑生成率与停留时间的关系曲线（温度为 1375K）

图 10-20 给出了碳黑生成率与热解温度之间的关系，从图中可以看出，温度升高时碳黑生成量也随之升高，但碳黑和焦油的总量却保持不变，要降低碳黑的生成量就必须控制热解时的温度。

碳黑除了排入大气造成污染外，在火焰中的碳黑会强化火焰的热辐射作用，从而降低火焰温度，一般由于燃烧室的壁面温度低于火焰温度，则碳黑的存在甚至可能会使火焰温度下降数百度，这与碳黑的浓度很有关系。

根据上面的讨论可知，要降低煤燃烧时碳黑的生成量，首先要在挥发分析出区域供给充分的氧量，并组织良好的炉内流场，使析出的挥发分与氧气混合均匀，使炉内流动具有一定的湍流度，在挥发分析出区域防止温度过高及颗粒停留时间过长，这些均可以在一定程度上降低碳黑的生成。

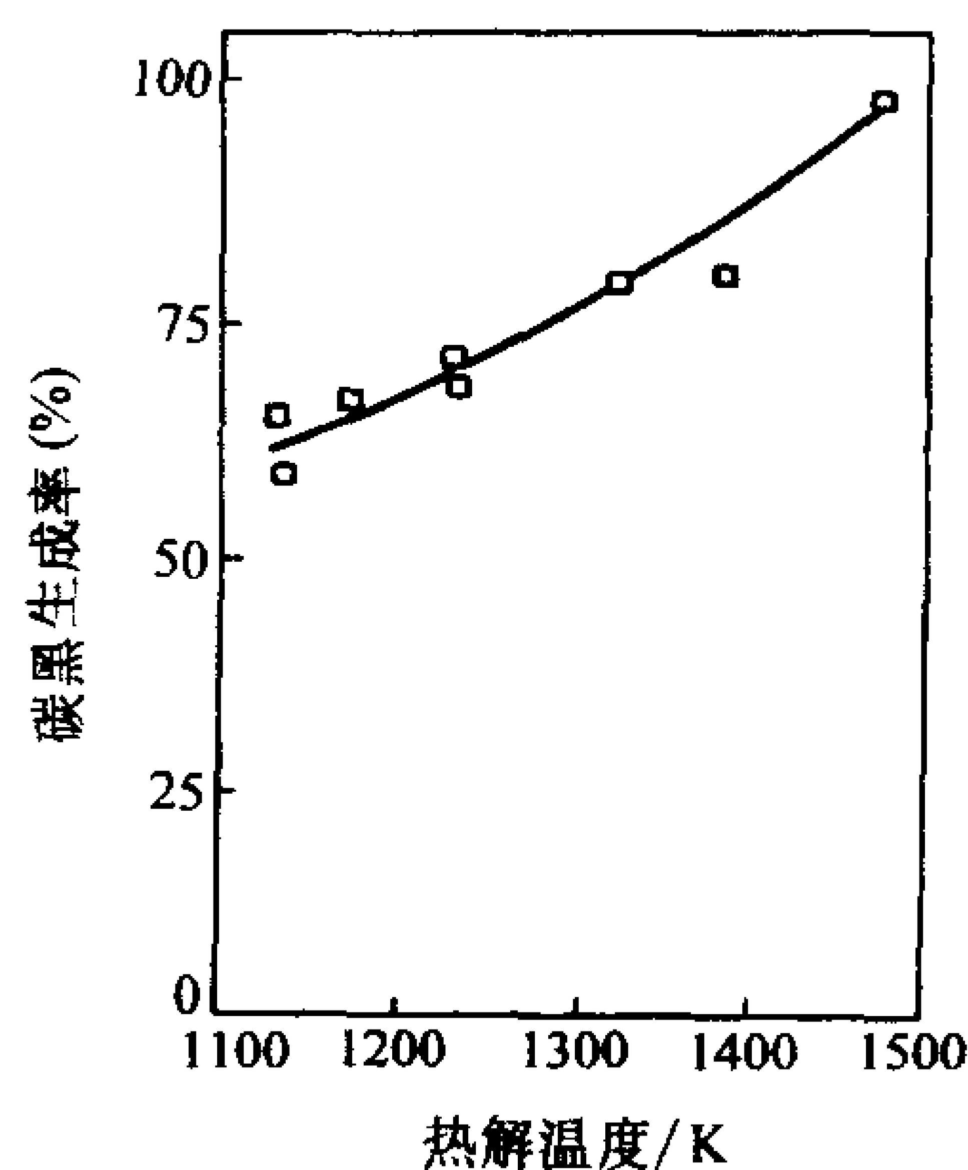


图 10-20 碳黑生成率与热解温度的关系

10.5　碳黑生成的数学模型

碳黑生成过程前面已予以介绍，即成核过程、长大过程和氧化过程，数学模型也是围绕着这些过程进行的，数学模型可分成两类，一类是**机理性模型**，即直接描述碳黑的成核过程、长大过程或氧化过程；另一类是**综合性模型**，即不一定从机理性考虑，而是直接考虑碳黑最终的生成量。

10.5.1　碳黑生成的机理性模型

对碳黑的成核过程已在 10.2.1 中进行了介绍，可以这样说，到目前为止，碳黑成核的机理尚未有统一的模型，从模型的角度来看，每一种生成机理均自成一套体系。

表面增长是已形成的碳黑核心经过与气相分子的表面反应使粒子质量增加的过程，参与表面反应的气相物质主要是乙炔及其聚合物，在表面增长过程中，碳黑粒子的表面活性随“年龄”的增长而下降，使得原先具有自由基或离子特性的粒子最终丧失了这种特性。这也许就是为什么各个基本碳黑粒子的大小近乎相等的原因，碳黑粒子刚成核时，其氢碳元素的物质的量比（x_H/x_C）约为 0.4，而到长大成基本碳黑粒子时，其 x_H/x_C 值下降至 0.1 左右。

除表面增长外，凝聚也是碳黑粒子长大的一种方式。所谓凝聚，这里是指两个小的球状颗粒在碰撞后溶合成一个大的球状颗粒的过程。关于溶合机理，有若干种说法，有的认为，初期的碳黑粒子，由于氢成分多，粘性较小，类似于半流体，相碰撞后便能自动溶合成一个球形颗粒；有的认为，初期的碳黑粒子，由于直径小，相碰撞时原子间的作用力能起作用，因而造成能量调整，使相撞后的粒子趋于球形，也有的认为，即使上述情况均不存在，由于碰撞后的合体处于高速表面增长的环境下，所以表面增长就会使该合体颗粒重新获得球体形状。

与表面增长不同，凝聚在本质上是个物理过程，在凝聚过程中，粒子数密度 n 的递减速率与粒子数密度的平方成正比，即

$$\frac{dn}{dt} = -kn^2 \qquad (10\text{-}26)$$

式中　k——速率常数，取决于颗粒尺寸大小、环境的压力、温度、环境气体的分子尺寸等。

*凝聚只改变碳黑的数密度，不会改变碳黑的总质量。*实验表明当碳黑粒子密度经凝聚而下降了一个数量级后，就能形成基本碳黑粒子。此后，球状的基本碳黑粒子相互碰撞不再溶合成球状，而是粘结成链状。

科尔（Kogln）等研究了碳黑团聚的分形结构，认为碳黑团聚时的分形特性独立于燃料种类和火焰状况，可以用下式予以描述

$$N = k_f(k_g/d_p)^{D_f} \tag{10-27}$$

式中 N——碳黑聚团的基本碳黑粒子数；

k_f——系数；

D_f——碳黑团聚物的分形维数。

根据实验研究，碳黑的分形维数为1.8，而系数 k_f 为8.5，根据此可以提出分形长大的模型。

10.5.2 碳黑生成的综合模型

10.5.2.1 气体燃料碳黑生成总体模型

在进行气相火焰的分析时，可以将碳黑看成是气体的组分之一，即当碳黑随气相主流一起流动时，可认为其间不存在速差。因此可以同处理其他组分一样，列出碳黑组分方程，显然，碳黑的组分方程与其他组分（氧化剂，燃料等）的方程形式上是一致的，即

$$\frac{\partial(\rho m_s)}{\partial t} + \mathbf{div}(\rho u w_s^*) = \mathbf{div}(\beta_s \mathrm{grad} w_s^*) + S_s \tag{10-28}$$

式中 β_s——碳黑的扩散系数，

w_s^*——碳黑的质量分数，

S_s——碳黑生成的源项。

这里介绍的碳黑生成模型是为处理该源项 S_s 而建立起来的，不妨假设碳黑方程中的源项 S_s 由碳黑的产生项 S_f 和消失项 S_d 组成，即

$$S_s = S_f - S_d \tag{10-29}$$

其中，产生项 S_f 由碳黑生成的机理所决定，碳黑的生成包括粒子成核和粒子生长两个阶段。**粒子成核**是指燃料分子经氧化或裂解形成最终能被辨认出来的凝聚态的碳黑微粒，此时微粒的尺寸还非常小，大量的碳黑粒子是在火焰前锋高温缺氧的区域形成。粒子生长则由碳粒表面生长或凝结生长来体现，其中，**表面生长**指气相组分附着在碳黑核表面，并成为其一部分而使碳黑微粒逐渐增大；**凝结生长**指碳黑粒子碰撞凝结而导致的尺寸增加。这里凝结生长相对而言占重要地位，对粒子生长起决定性作用，因此可以认为碳黑生成项 S_f 主要与粒子碰撞速率成正比，并服从阿累尼乌斯规律，即

$$S_f = C_f p_{fu} F^n \exp(-E_a/RT) \tag{10-30}$$

式中 C_f——常数，通常取0.01；

n——常数，通常取3；

p_{fu}——燃料的分压，而

$$F = \nu\left(\frac{f}{1-f}\right) \tag{10-31}$$

式中　ν——燃料与氧化剂的化学计量数比；

f——混合分数。

式（10-29）中的消失项 S_d 由碳黑的氧化速率所决定，碳黑的氧化速率与当地的碳黑和氧化剂的质量分数成正比，且当两者之一为零时，氧化速率也为零。另外，在湍流燃烧中，由于碳黑微粒包含于湍流涡旋之中，在碳黑氧化区，湍流涡旋中的碳黑随涡旋的破碎而迅速被烧掉，因此碳黑的氧化速率又受控于涡团的破碎速率，故

$$S_d = \min\left[Am_s\frac{\varepsilon}{k}, A\frac{m_{ox}}{r_s}\frac{\varepsilon}{k}\frac{m_s r_s}{m_s r_s + m_{fu}\nu}\right] \tag{10-32}$$

式中　A——常数，取值 4；

r_s——碳黑与氧气的化学计量数比；

ν——燃料与氧化剂的化学计量数比；

m_{ox}、m_{fu}和 m_s——分别为氧化剂、燃料和碳黑的质量。

10.5.2.2　扩散火焰的碳黑生成速度模型

为了求得扩散火焰的碳黑生成速度的定量模型，特斯纳（Tesner）进行了一系列的尝试，他把碳黑的生成过程，看作由生成活性碳黑核和长成碳黑两个阶段组成。碳黑核的生成速度，可通过解谢苗诺夫的支链式反应方程式得到

$$\frac{dc}{dt} = w_0 + (f-g)c - g_0\rho c \tag{10-33}$$

至于碳黑的生成速度，则可由下式决定，即

$$\frac{d\rho}{dt} = (a - b\rho)c \tag{10-34}$$

式中　c——活性碳黑核的浓度；

w_0——由燃料分子的热分解而产生的活性碳黑核的一次生成速度（对于乙炔火焰，设 c_0 为乙炔浓度，则 $w_0 = 10^{13}c_0 e^{-E_a/RT}$）；

f——分支系数；

ρ——碳黑粒子的密度；

g——停止系数；

g_0——碳黑粒子上的停止系数；

a，b——系数。

通过解方程式（10-33）和式（10-34），得到碳黑粒子数随着时间而变化的函数 $\rho = f(t)$。若再与实测值相比较，则可求得各个系数。对于苯氢混合气的

扩散火焰，按计算求得的方程式（10-33）和式（10-34）右边的具体数值已列于表 10-6 中。关于特斯纳模型，有待今后探讨的问题还很多，比如方程式（10-33）右边的 $g_0\rho_c$ 项和方程式（10-34）右边的 $b\rho_c$ 项是否妥当以及上述所求得的各个系数的普遍性究竟达到什么程度等等。

表 10-6　特斯纳模型的各个系数值

燃烧器直径/mm	a	$f-g$	g_0	b	w_0/个	E/（kJ/mol）
1	10^5	10^2	10^{-9}	0.8×10^{-7}	2×10^{13}	752.4
3	10^5	10^2	10^{-9}	0.8×10^{-6}	1.5×10^{12}	710.6

10.5.2.3　湍流扩散火焰的碳黑生成模型

由于湍流火焰本身的模型还不完善，所以关于湍流扩散火焰的碳黑生成模型化问题就显得更难解决了。不过，马格纳森提出了一种新模型，他认为在整理数学模型时，关键在于如何把碳黑的生成与碳黑因再燃烧而消失的量结合起来并归纳成公式。马格纳森等人采用光学方法，测定湍流火焰所产生的碳黑的特性，并以所得到的实验资料为基础，作了如下的假定：

1）碳黑的生成速度引用特斯纳模型（参照 10.5.2.2）。

2）碳黑的燃烧速度取决于湍流涡能量消失的时间常数。

因此，关于碳黑的生成速度，可以采用方程式（10-33）和式（10-34），不过，对于方程式（10-33）中的 w_0，则应采用下式计算

$$w_0 = a_0 c_{fu}\exp(-E_a/RT) \tag{10-35}$$

式中　$a_0 = 1.16\times10^{31}$

c_{fu}——燃料的浓度，单位为 mol/m^3。

关于碳黑的燃烧速度，设涡流的能量消失速度为 ε，涡流所具有的能量为 k，则涡流能量消失的时间常数为 $\tau = k/\varepsilon$，因此，根据假设 2)，在空气过剩区域，碳黑的燃烧速度为

$$R_{sc} = A\cdot\overline{c_s}(\varepsilon/k) \tag{10-36}$$

式中　A——取决于火焰结构的常数；

$\overline{c_s}$——碳黑浓度，单位为 mol/m^3。

此外，在燃料过剩区，碳黑的燃烧速度虽与氧含量的一次方成正比，但因除碳黑外的 CO 和 H_2 等未燃成分也同样要消耗氧气，所以方程（10-36）应修正为：

$$R_{sc} = A\left(\frac{\overline{c}_{O2}}{r_s}\right)\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)\left(\frac{\overline{c}_s rs}{\overline{c}_s rs + \overline{c}_{fu}r_{fu}}\right) \tag{10-37}$$

式中　$\overline{c}_{O_2}$，$\overline{c}_{fu}$——分别为 O_2 和燃料浓度；

r_s、r_f——分别表示燃烧 1kg 碳黑或燃料时理论上所需的氧气量。

倘能把碳黑的生成项和消失项公式化，则无论是预混合火焰还是湍流扩散火焰都可以通过使用 $k-\varepsilon$ 模型来计算火焰中碳黑浓度的分布等等。关于乙炔扩散火焰中心轴上碳黑浓度的分布，通过把实测值和计算值进行对比，发现它们具有相当好的一致性。然而，马格纳森模型尚未能解释碳黑的燃烧速度要比涡流的消失速度快得多这一事实。另外，把适合于层流火焰的特斯纳模型用于湍流火焰是否合适也尚未有定论。但可以预料，今后随着实验知识的积累，在湍流燃烧进一步模型化的同时，碳黑生成的模型化研究也将取得进展。

10.5.2.4　液体燃料喷雾燃烧时碳黑生成模型

广安曾经提出了液体燃料喷雾燃烧时碳黑的生成模型。该模型的特点是把喷雾按时间和空间分割成许多小单元，图 10-21 中所表示的是在某一瞬时喷雾的形态，$E(I, L)$ 表示了某一单元，I 为径向标号，L 为轴向标号。

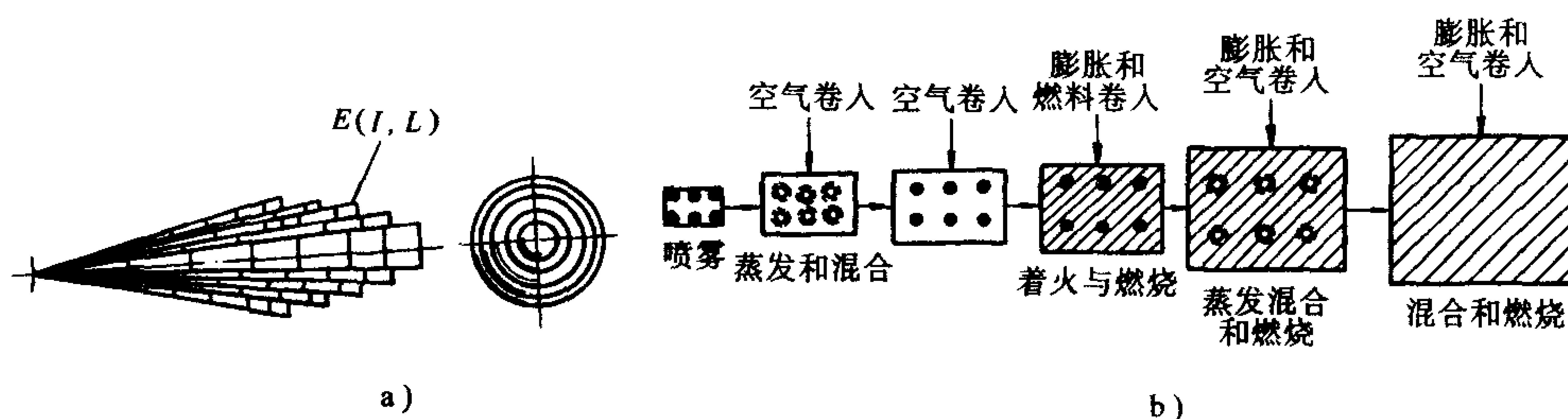


图 10-21　广安喷雾模型

在每一个单元中，燃料雾粒按图 10-21b 所示的过程进行吸热、蒸发、混合、着火和燃烧。碳黑的排出量是各个单元中最终生成量和被再氧化量之差来表示，其表示式为：

$$\frac{\mathrm{d}m_s}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}m_{sf}}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}m_{so}}{\mathrm{d}t} \tag{10-38}$$

式中　m_s——一个单元中碳排出量，单位为 g；

m_{sf}——一个单元中碳黑生成量，单位为 g；

m_{so}——一个单元中碳黑再氧化量，单位为 g。

其中

$$\frac{\mathrm{d}m_{sf}}{\mathrm{d}t}=A_f m_{fg} p_z^{0.5}\exp\left(\frac{-E_{sf}}{RT_z}\right) \tag{10-39}$$

$$\frac{\mathrm{d}m_{sf}}{\mathrm{d}t}=A_0 m_{sf}\frac{p_{O_2}}{p_z}p_z^{1.8}\exp\left(\frac{-E_{so}}{RT_z}\right) \tag{10-40}$$

式中　A_f、A_0——实测值与计算值相一致的系数；

m_{fg}、m_{sf}——每一个单元中燃料的质量和碳黑生成量，单位为 g；

p_z、p_{O_2}——分别为燃烧室内压力和每一个单元中氧的分压，单位为

MPa;

E_{sf}、E_{s0}——碳黑生成反应和氧化反应的活化能：$E_{sf}=5.2325$kJ/kmol；$E_{s0}=5.8604$kJ/kmol。

液体燃料燃烧时碳黑排出量的预测模型还十分粗略，今后还必须从生成和氧化机理两个方面作深入研究。

10.6 思考题与习题

10-1 什么是碳黑？燃烧过程中的碳黑有哪几种类型？碳黑对环境和人类有什么危害？

10-2 气体预混火焰中碳黑的生成机理大致可分为三种体系：多环芳香烃中间体说、乙炔中间体说和烃离子中间体说。就目前的研究水平，你觉得这三种体系哪一种更为合理些，为什么？

10-3 就烷、烯、炔和苯这四种燃料来看，在预混火焰中，其碳黑生成量大小的顺序为：苯＞烷＞烯＞炔；而在扩散型火焰中，其碳黑生成量大小的顺序则为：苯＞炔＞烯＞烷。请说明为什么会呈现这样的排列顺序，并论述在不同种火焰中排列顺序不一致的原因。

10-4 试分析气体扩散火焰中影响碳黑生成的各种因素，并提出降低扩散火焰碳黑生成的有效措施。

10-5 钙盐和钡盐都能强烈抑制气体预混火焰中碳黑的生成，但对钙盐而言，金属添加剂百分比越高，碳黑的减少量越多；而对钡盐，当它减少到最小量时，碳黑生成的趋势还会上升，在钡盐量相当大时，也会出现比不加任何添加剂的情况下还要大的碳黑量。如何解释这两者的异同。

10-6 液体燃料燃烧时可能会在燃烧器的壁面或燃烧器口产生积炭，试论述积炭与燃烧器内的碳黑生成有何异同。

10-7 对柴油机积炭的组分研究可以发现：在壁温为300℃左右时，积炭中含碳量达到最高值，温度过高和过低，其含碳量均下降。试分析其原因。

10-8 试分析液体燃料燃烧时影响碳黑生成的各种因素，及控制液体燃料燃烧时碳黑排放量的各种措施。

10-9 煤种对碳黑的形成有很大的影响。根据研究，碳黑的综合生成量（指生成和氧化的综合结果）按下列煤种顺序逐渐减少：无烟煤→褐煤→烟煤，试分析其原因。

10-10 煤粉炉中碳黑的生成对燃烧过程有什么影响？如何采取有效措施降低煤粉炉中碳黑的生成？

10-11 液体燃料燃烧与气体燃料燃烧过程相类似，液体燃料燃烧时形成碳黑的过程也大致与气体燃料相同。试分别介绍描述液体燃料燃烧和气体燃料燃烧时碳黑生成的数学模型，并对它们进行比较。

附　　录

附录 A　17 种反应及其标准平衡常数

(1) $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$

(2) $\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}N_2 = NO$

(3) $\frac{1}{2}O_2 = O$

(4) $\frac{1}{2}H_2 = H$

(5) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$

(6) $\frac{1}{2}N_2 = N$

(7) $NO = N + O$

(8) $H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$

(9) $H_2O = \frac{1}{2}H_2 + OH$

(10) $CO_2 + H_2 = CO_2 + H_2O$

(11) $CO_2 + C = 2CO$

(12) $CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$

(13) $2C + H_2 = C_2H_2$

(14) $H_2 + CO = C + H_2O$

(15) $C + 2H_2 = CH_4$

(16) $CO + 2H_2 = CH_3OH$

(17) $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$

17 种气体反应的标准平衡常数

	下列反应的 $\ln K^{\ominus}$ 值								
T/K	1	2	3	4	5	6	7	8	9
298.2	11.91	−15.04			3.70				
400	7.68	−11.07			1.07				
500	5.21	−8.74			−0.45				
600	3.57	−7.20			−1.41				
700	2.37	−6.07			−2.11			−15.76	−16.60
800	1.47	−5.11			−2.63	−20.40		−14.06	−14.06
900	0.78	−4.58	−11.06	−9.95	−3.05	−17.70		−12.07	−12.07
1000	0.22	−4.06	−9.67	−8.65	−3.39	−15.59	−21.15	−10.01	−10.50
1100	−0.23	−3.62	−8.45	−7.55	−3.64	−13.80	−18.60	−8.82	−9.22
1200	−0.59	−3.29	−7.46	−6.66	−3.86	−12.44	−16.52	−7.85	−8.14
1300	−0.92	−2.99	−6.60	−5.90	−4.05	−11.10	−14.75	−6.98	−7.22
1400	−1.19	−2.71	−5.91	−5.25	−4.21	−10.06	−13.29	−6.27	−6.45
1500	−1.42	−2.47	−5.29	−4.69	−4.35	−9.18	−11.98	−5.68	−5.78
1600	−1.61	−2.27	−4.75	−4.19	−4.47	−8.37	−10.81	−5.14	−5.20
1700	−1.81	−2.09	−4.25	−3.75	−4.59	−7.67	−9.79	−4.67	−4.66
1800	−1.98	−1.94	−3.83	−3.37	−4.68	−7.06	−8.93	−4.25	−4.21
1900	−2.11	−1.82	−3.44	−3.02	−4.76	−6.49	−8.11	−3.87	−3.79

（续）

T/K	下列反应的 $\ln K^{\ominus}$ 值 1	2	3	4	5	6	7	8	9
2000	−2.25	−1.70	−3.10	−2.74	−4.83	−5.98	−7.10	−3.52	−3.49
2100	−2.37	−1.58	−2.78	−2.44	−4.89	−5.52	−6.73	−3.20	−3.07
2200	−2.48	−1.47	−2.53	−2.20	−4.95	−5.10	−6.12	−2.92	−2.79
2300	−2.57	−1.38	−2.29	−1.97	−5.01	−4.72	−5.57	−2.67	−2.52
2400	−2.66	−1.29	−2.06	−1.75	−5.07	−4.38	−5.07	−2.45	−2.27
2500	−2.75	−1.21	−1.21	−1.55	−5.12	−4.06	−4.62	−2.25	−2.03

T/K	下列反应的 $\ln K^{\ominus}$ 值 10	11	12	13	14	15	16	17
298.2	−1.50	−20.52			16.02	11.00	14.62	27.02
400	−2.90	−13.02			10.12	6.64	10.35	16.77
500	−2.02	−8.61			6.62	4.08	−2.15	10.70
600	−1.43	−5.69	−20.11		4.26	2.36	−3.81	6.60
700	−1.00	−3.59	−16.59	−13.73	2.59	1.12	−5.02	3.71
800	−0.67	−1.98	−13.93	−11.63	1.31	0.20	−5.92	1.51
900	−0.41	−0.74	−11.86	−10.02	0.33	−0.53	−6.63	−0.20
1000	−0.22	0.26	−10.23	−8.72	0.48	−1.05	−7.20	−1.58
1100	−0.07	1.08	−8.89	−7.67	−1.15	−1.49	−7.63	−2.64
1200	0.06	1.74	−7.79	−6.78	−1.68	−1.91	−8.02	−3.59
1300	0.17	2.30	−6.81	−6.02	−2.13	−2.24	−8.37	−4.37
1400	0.27	2.77	−6.01	−5.40	−2.50	−2.54	−8.64	−5.06
1500	0.35	3.18	−5.33	−4.84	−2.83	−2.79	−8.87	−5.04
1600	0.42	3.56	−4.73	−4.35	−8.14	−3.01	−9.08	−6.15
1700	0.48	3.89	−4.19	−3.94	−3.41	−3.20	−9.27	−6.61
1800	0.54	4.18	−3.71	−3.56	−3.64	−3.36	−9.44	−7.00
1900	0.59	4.45	−3.27	−3.20	−3.86	−3.51	−9.59	−7.37
2000	0.61	4.69	−2.88	−2.88	−4.05	−3.64	−9.72	−7.69
2100	0.69	4.94	−2.54	−2.61	−4.22	−3.75	−9.84	−7.97
2200	0.73	5.10	−2.24	−2.87	−4.37	−3.86	−9.95	−8.23
2300	0.76	5.27	−1.96	−2.14	−4.51	−3.96	−10.05	−8.47
2400	0.79	5.43	−1.69	−1.92	−4.61	−4.06	−10.14	−8.70
2500	0.82	5.58	−1.43	−1.72	−4.76	−4.15	−10.22	−8.91

附录 B　几种物质的标准摩尔生成焓

物　质	分子式	状态	标准摩尔生成焓/（kJ/mol）	温度/°C
一氧化碳	CO	g	−110.54	25
二氧化碳	CO_2	g	−393.51	25
甲烷	CH_4	g	−74.85	25
乙炔	C_2H_2	g	226.90	25
乙烯	C_2H_4	g	52.55	25
苯	C_6H_6	l	82.93	25
苯	C_6H_6	g	49.04	25
辛烷	C_8H_{18}	l	−208.45	25

（续）

物　　质	分子式	状态	标准摩尔生成焓/（kJ/mol）	温度/°C
n-辛烷	C_8H_{18}	g	-249.95	25
氧化钙	CaO	晶体	-635.13	25
碳酸钙	$CaCO_3$	晶体	-1211.27	25
氧	O_2	g	0	25
氮	N_2	g	0	25
碳（石墨）	C	晶体	0	25
碳（金刚石）	C	晶体	1.88	25
水	H_2O	g	-241.84	25
水	H_2O	1	-285.85	25
乙烷	C_2H_6	g	-84.68	25
丙烷	C_3H_8	g	-103.85	25
n-丁烷	C_4H_{10}	g	-124.73	25
i-丁烷	C_4H_{10}	g	-131.59	25
n-戊烷	C_5H_{12}	g	-146.44	25
n-己烷	C_6H_{14}	g	-167.17	25
n-庚烷	C_7H_{16}	g	-187.82	25
丙烯	C_3H_6	g	20.42	25
甲醛	CH_2O	g	-115.90	25
乙醛	C_2H_4O	g	-166.36	25
甲醇	CH_3OH	1	-238.57	25
乙醇	C_2H_6O	1	-277.65	25
甲酸	CH_2O_2	1	-409.20	25
醋酸	$C_2H_4O_2$	1	-487.02	25
乙二酸	$C_2H_2O_4$	1	-826.76	25
四氯化碳	CCl_4	1	-139.33	25
氨基乙酸	$C_2H_5O_2N$	s	-528.56	25
氨	NH_3	g	-46.02	18
溴化氢	HBr	g	-35.98	18
碘化氢	HI	g	25.10	18

附录C 25 °C时的标准摩尔燃烧焓

（产物 N_2、H_2O（l）和 CO_2）

物质名称	状态	分子式	$\Delta_c H_m^0$（kJ/mol）
碳（石墨）	s	C	-392.88
氢	g	H_2	-285.77
一氧化碳	g	CO	-282.84
甲烷	g	CH_4	-881.99
乙烷	g	C_2H_6	-1541.39
丙烷	g	C_3H_8	-2202.04
丁烷	1	C_4H_{10}	-2870.64
戊烷	1	C_5H_{12}	-3486.95
庚烷	1	C_7H_{16}	-4811.18
辛烷	1	C_8H_{18}	-5450.50
十二烷	1	$C_{12}H_{26}$	-8132.44
十六烷	1	$C_{16}H_{34}$	-10707.27
乙烯	s	C_2H_4	-1411.26
乙醇	g	C_2H_5OH	-1370.68
甲醇	1	CH_3OH	-715.05
苯	1	C_6H_6	-3273.14
环庚烷	1	C_7H_{14}	-4549.26
环戊烷	1	C_5H_{10}	-3278.58
醋酸	1	$C_2H_4O_2$	-876.13
苯酸	s	$C_7H_6O_2$	-3226.70
乙基醋酸盐	1	$C_4H_8O_2$	-2246.39
萘	s	$C_{10}H_8$	-5156.78
蔗糖	s	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-5646.73
莰酮-2	s	$C_{10}H_{16}$	5903.62
甲苯	1	C_7H_8	-3908.70

附录 D　部分形成 NO_x 和 N_2O 的均相化学反应的动力学参数

Arrhenius 公式：$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
1	$OH + H_2 = H + H_2O$		20E9 $T^{1.3}$ 1.0 E8 $T^{1.6}$ 1.58E14	15.20 13.80 41.80
2	$OH + O = H + O_2$	71.18	4.0 E14 $T^{-0.5}$	0
3	$OH + H = O + H_2$	8.37	5.0 E4 $T^{2.67}$ 1.8 E10 T	26.31 36.97
4	$OH + OH = O + H_2O$	71.18	6.0 E8 $T^{1.3}$ 1.5 E9 $T^{1.14}$	0 0.42
5	$H + H + M = H_2 + M$	431.26	1.0 E18 T^{-1}	0
6	$H + H + H_2 = H_2 + H_2$		9.2 E16 $T^{-0.6}$	0
7	$H + H + H_2O = H_2 + H_2O$		6.0 E19 $T^{-1.25}$	0
8	$H + H + CO_2 = H_2 + CO_2$		5.5 E20 T^{-2}	0
9	$O_2 + M = O + O + M$	−494.07	1.90E12 $T^{0.5}$	400.11
10	$O + H_2 = OH + O$		1.8 E10 T	36.97
11	$H_2O + M = OH + H + M$	−494.07	7.50E23 $T^{-2.6}$ 2.2 E22 $T^{-2.0}$	0 0
12	$O + H + M = OH + M$	422.89	1.44E13	0
13	$OH + OH = H_2 + O_2$	79.55	1.70E13	199.95
14	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	234.47	2.50E13 4.3 E13	2.93 5.90
15	$H + O_2 = OH + O$		5.10E16 $T^{-0.82}$	69.13
16	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	196.79	2.10E18 T^{-1} 6.9 E17 $T^{-0.8}$	0 0
17	$HO_2 + H = OH + OH$	154.92	2.5 E14 1.7 E14	7.96 3.66
18	$HO_2 + H = H_2 + O_2$		2.5 E13	2.93
19	$HO_2 + O = O_2 + OH$	226.10	4.8 E13 3.2E13	4.18 0
20	$HO_2 + OH = O_2 + H_2O$	297.22	5.0 E13 2.9 E13	4.19 2.08

（续）

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
21	$HO_2 + H = H_2O + O$	226.10	6.0 E11	0
22	$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$	129.80	1.0 E13	7.54
23	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	276.34	7.05E12	17.59
24	$OH + OH + M = H_2O_2 + M$	209.35	1.2 E17	190.51
25	$O + H_2O_2 = O_2 + H_2O$	177.95	2.8 E13	26.80
26	$O + H_2O_2 = HO_2 + OH$	58.62	2.8 E13	26.80
27	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$		6.7 E19$T^{-1.42}$	0
28	$H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$		6.7 E19$T^{-1.42}$	0
29	$H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$	66.99	1.7 E12	15.70
30	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$		1.0 E13	7.54
31	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	167.48	2.0 E12	0
32	$CO + OH = CO_2 + H$	108.86	4.4 E6$T^{1.5}$ 1.5 E7$T^{1.3}$ 1.26E13	−3.08 −3.18 29.30
33	$OH + C_2H_6 = H_2O + C_2H_5$		1.26E14	23.00
34	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	259.59	5.8 E13	95.94
35	$NH_2 + H + M = NH_3 + M$	435.45	3.2 E8T	−62.81
36	$NH_2 + H = NH + H_2$		6.9 E13 4.0 E13	15.28 30.3
37	$NH_2 + O = NH + OH$		6.8 E12 7.0 E12	0 0
38	$NH_2 + N = N_2 + H + H$		7.2 E13	0
39	$NH_2 + HO_2 = NH_3 + O_2$	236.57	2.5 E11	−5.86
40	$NH_3 + O = NH_2 + OH$	10.47	2.10E13 1.1E6$T^{2.1}$	37.68 21.62
41	$NH_2 + OH = NH + H_2O$		4.5 E12 4.0 E6$T^{2.0}$	9.21 4.16
42	$NH_2 + O_2 = HNO + OH$		4.5 E12	104.76
43	$NH_2 + O = HNO + H$	104.68	6.6 E14$T^{-0.5}$	0
44	$NH_2 + NO = N_2 + H_2O$	502.44	3.8 E15$T^{-1.25}$ 6.2 E15$T^{-1.25}$	0 0
45	$NH_2 + NO = NNH + OH$		6.4 E15$T^{-1.25}$ 8.8 E15$T^{-1.25}$	0 0

（续）

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
46	$NH_2+NO=N_2O+H_2$		5.01E13	103.08
47	$NH_2+NH_2=NH_3+NH$	62.81	6.0 E13	41.87
48	$NH_2+HNO=NH_3+NO$		2.3 E13	4.16
49	$NH_2+NH=NH_3+N$	87.93	6.0 E13	16.70
50	$NH_2+NH=N_2H_2+H$		5.0 E13	0
51	$NH_3+OH=NH_2+H_2O$	60.71	3.2 E12	7.7
52	$NH_3+H=NH_2+H_2$	0	1.26E14 6.4 E5$T^{2.39}$ 7.0 E6$T^{2.39}$	89.98 42.48 42.59
53	$NH_3+M=NH_2+H+M$		1.40E16 2.2 E16 1.4 E16$T^{0.06}$	379.34 391.09 379.34
54	$NH_3+OH=NH_2+H_2O$		2.04E6$T^{2.04}$ 4.7 E6$T^{1.90}$	2.37 2.08
55	$HNO+OH=NO+H_2O$	288.90	3.6 E13	0
56	$NH+NO=N_2+OH$	389.39	1.0 E12	0
57	$HNO+O=NO+OH$	217.72	6.0 E12	0
58	$HNO+N=NH+NO$		1.0 E13	8.33
59	$NH+O_2=NO+OH$	209.35	5.1 E9	0
60	$NH+OH=NO+H_2$	288.90	1.6 E11$T^{0.56}$	6.28
61	$NH+H=N+H_2$	83.74	3.0 E13 3.2 E13	0 1.36
62	$NH+O=N+OH$	75.37	6.0 E13	20.94
63	$NH+O=NO+H$		7.8 E13 2.0 E13	0 0
64	$NH+OH=HNO+H$		2.0 E13	0
65	$NH+OH=N+H_2O$		5.0 E11$T^{0.5}$	8.37
66	$NH+O_2=HNO+O$		1.0 E13 3.7 E16	50.24 74.83
67	$NH+O_2=NO+OH$		7.6 E13 1.4 E11	6.40 8.37
68	$NH+N=N_2+H$		3.0 E13	0

（续）

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
69	$NH + NO = N_2O + H$		$4.3\ E14T^{-0.5}$	0
70	$HNO + M = H + NO + M$		1.5 E15	0
71	$HNO + H = NO + H_2$	230.29	5.0 E12	0
72	$NH + NH = NH_2 + N$	26.38	6.0 E13	33.15
73	$N + OH = NO + H$	205.16	3.8 E13	0
74	$N + O_2 = NO + O$	133.98	$6.4\ E9T$	26.29
75	$N + NO = O + N_2$	314.03	$3.3\ E12T^{0.3}$	0
76	$NNH + M = N_2 + H + M$		2.00E14	83.73
77	$NNH = N_2 + H$		1.0 E4	0
78	$NNH + H = N_2 + H_2$		3.7 E13 1.0 E14	12.56 0
79	$NNH + O = N_2O + H$		1.0 E14	0
80	$NNH + OH = N_2 + H_2O$		5.0 E13	0
81	$NNH + NO = N_2 + HNO$		5.0 E13	0
82	$N_2H_2 + M = NNH + H + M$		5.0 E16	209.35
83	$N_2H_2 + H = NNH + H_2$		5.0 E13	4.19
84	$N_2H_4 + H = NH_2 + NH_3$		1.0 E13	29.00
85	$C + NO = CN + O$		6.6 E13	0
86	$C + N_2O = CN + NO$		1.0 E13	0
87	$CH + NH = HCN + H$		5.0 E13	0
88	$CH + NH_2 = HCN + H + H$		3.0 E13	0
89	$CH + N = CN + H$		1.3 E13	0
90	$CH + N_2 = HCN + N$		1.9 E11 4.2 E12	56.94 85.41
91	$CH_2 + N = HCN + H$		5.0 E13	0
92	$CH_2 + NH = HCN + H_2$	489.88	6.0 E13	0
93	$CH_2 + N_2 = HCN + NH$		1.0 E13	309.84
94	$CH_2 + NO = HCNO + H$		1.4 E12	−4.61
95	$CH_3 + N = HCN + H_2$	494.07	6.0 E13	0
96	$CH_3 + N = HCN + H + H$		5.0 E13	0
97	$CH_4 + N = NH + CH_3$		1.0 E13	100.49
98	$CH + NH_2 = HCN + H_2$	640.61	6.0 E12	0

（续）

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
99	$CN + H + M = HCN + M$	510.81	1.83E9T	−39.36
100	$CN + H_2O = HCN + OH$	6.65	8.0 E12	31.18
101	$CN + H_2 = HCN + H$	79.55	3.0 E5$T^{2.45}$	9.39
102	$HCN + O = CN + OH$	87.93	2.7 E9$T^{1.58}$	122.22
103	$CN + O_2 = CO + NO$	443.82	6.0 E12	0
104	$CN + O = CO + N$	309.83	1.8 E13	0
105	$CN + OH = NCO + H$		6.0 E13	0
106	$CN + O_2 = NCO + O$		2.6 E14$T^{-0.5}$ 5.6 E12	0 0
107	$CN + NO = CO + N_2$	623.86	7.2 E10	0
108	$CN + NO_2 = NCO + NO$		3.0 E13	0
109	$CN + N_2O = NCO + N_2$		1.0 E13	0
110	$CN + OH = CO + NH$	238.66	6.0 E12	0
111	$CN + NH_3 = HCN + NH_2$	77.46	6.0 E12	28.89
112	$C_2N_2 + O = NCO + CN$		4.6 E12	37.18
113	$C_2N_2 + OH = HOCN + CN$		1.9 E11	12.14
114	$N + HCCO = HCN + CO$		5.0 E13	0
115	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	33.50	2.10E12 2.14E12	−2.01 −2.00
116	$HNO + OH = NO + H_2O$		3.6 E13	0
117	$NO + O + M = NO_2 + M$	301.46	5.8 E7T	−36.00
118	$NO + NO + O_2 = NO_2 + NO_2$	108.86	4.9E3T	−2.51
119	$NO + NO_3 = NO_2 + NO_2$	96.30	1.5 E10	5.44
120	$NO + O_2 + M = NO_3 + M$	12.56	7.65E3T	−7.11
121	$NO + N = N_2 + O$	314.03	3.3 E12$T^{0.3}$	0
122	$NO + NO = N_2 + O_2$	180.04	1.41E15	355.90
123	$NO + CH = HCN + O$		1.1 E14	0
124	$NO + CH_3 = CH_3NO$		2.00E11	0
125	$NO_2 + M = NO + O + M$		1.1 E16	276.02
126	$NO_2 + H = NO + OH$	121.42	3.5 E14	6.28
127	$NO_2 + O = NO + O_2$	192.60	1.0 E13	2.51
128	$NO_2 + O + M = NO_3 + M$	205.16	2.8 E10T	−32.66

（续）

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
129	$HNO_3 + M = NO_2 + OH + M$	200.98	6.0 E14	126.03
130	$NO_2 + CH_3 = CH_3O + NO$	75.37	1.3 E13	0
131	$NO_2 + NO_2 = N_2O_4$		5.01E11	0
132	$N_2O + M = N_2 + O + M$		6.9 E23$T^{-2.5}$ 1.6 E14	271.99 215.91
133	$N_2O = N_2 + O$ 0.1 1.0132×10^5Pa 1.0 1.0132×10^5Pa 10.0 1.0132×10^5Pa 20.0 1.0132×10^5Pa		 7.14E20$T^{-3.48}$ 1.18E21$T^{-3.313}$ 3.86E18$T^{-2.30}$ 2.82E16$T^{-1.63}$	 273.83 272.99 266.29 260.14
134	$N_2O + H = N_2 + OH$		7.6 E13	63.64
135	$N_2O + O = NO + NO$		6.9 E13 1.0 E14	111.42 118.06
136	$N_2O + O = N_2 + O_2$		1.0 E14	117.24
137	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$		6.0 E11 2.0 E12	31.40 41.57
138	$N_2O_5 = N_2O_4 + O$		5.01E16	103.30
139	$HCN + O = NCO + H$		1.4 E4$T^{2.64}$	20.79
140	$HCN + O = NH + CO$		3.5 E3$T^{2.64}$	20.79
141	$HCN + OH = HOCN + H$		5.9 E4$^{2.4}$ 9.2 E12	52.34 62.81
142	$HCN + OH = HNCO + H$		2.0 E−3$T^{4.0}$ 4.8 E11	4.16 46.06
143	$HNO + M = H + NO + M$		1.5 E16	203.82
144	$HCN + CN = C_2N_2 + H$		2.0 E13	0
145	$HCN + NH = CH_2 + N_2$	125.61	6.8 E11	0
146	$HCN + N = CH + N_2$	8.37	7.2 E12	38.94
147	$HCN + OH = NH_2 + CO$	100.49	6.0 E11	25.12
148	$NCO + M = N + CO + M$		3.1 E16$T^{-0.5}$	199.54
149	$NCO + H = NH + CO$		5.0 E13	0
150	$NCO + O = NO + CO$		2.0 E13 5.6 E13	0 0

（续）

序号	反应	热量/（kJ/mol）	AT^n	E/（kJ/mol）
151	$NCO + OH = NO + CO + H$		1.0 E13	0
152	$NCO + H_2 = HNCO + H$		8.6 E12	37.41
153	$NCO + N = N_2 + CO$		2.0 E13	0
154	$NCO + NO = N_2O + CO$		1.0 E13	−1.66
155	$HCNO + H = HCN + OH$		1.0 E14 5.0 E13	49.88 50.24
156	$HOCN + H = HNCO + H$		1.0 E13	0
157	$HNCO + H = NH_2 + CO$		1.1 E14 2.0 E13	53.21 12.56
158	$HNCO + O = NCO + OH$		3.2 E12	43.23
159	$HNCO + OH = NCO + H_2O$		2.6 E12	23.28
160	$H_2CN + M = HCN + H + M$		3.0 E14	91.45
161	$CO + O + M = CO_2 + M$		6.1 E14 3.2 E13	12.47 −17.59
162	$CO + O_2 = CO_2 + O$		2.5 E12	199.54
163	$CO + N_2O = CO_2 + N_2$		2.5 E14	192.47
164	$CO_2 + N = NO + CO$		8.6 E22	9.23
165	$CO_2 + CN = NCO + CO$		4.0 E14	159.63
166	$OH + HNO_3 = NO_3 + H_2O$	75.37	5.4 E10	0

参考文献

1 山冈望著．化学史传．北京：商务印书馆，1995.

2 岑可法编．燃烧理论．杭州：浙江大学出版社，1984

3 Launder B E and Spalding DB. Mathematical Models of Turbulence. London Academic Press, 1972

4 Harlow F H and Nakayama PT. Turbulence Transport Equations. Physics of fluids, 1967, 10 (11): 2323～2332

5 Chou PY. Pressure Flow of a Turbulent Fluid Between Two Infinite Parallel Plane. Quart Math, 1945, 3 (3): 198

6 岑可法，樊建人．工程气固多相流动的理论与计算．杭州：浙江大学出版社，1992

7 王应时，范维澄，周力行，徐旭常．燃烧过程的数值计算．北京：科学出版社，1986

8 张平编著．燃烧诊断学．北京：兵器工业出版社，1988

9 金松寿编著．化学动力学．上海：上海科学技术出版社，1959

10 岑可法，樊建人．燃烧流体力学．北京：水利电力出版社，1991

11 岑可法，樊建人，池作和，沈珞婵．锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理和计算．北京：北京科学技术出版社，1994

12 岑可法，倪明江，骆仲泱，严建华，池涌，方梦祥，李绚天，程乐鸣．循环流化床锅炉理论设计与运行．北京：中国电力出版社，1998

13 岑可法，姚强，曹欣玉，赵翔，黄镇宇，周俊虎，刘建忠，任建兴，方梦祥．煤浆燃烧、流动、传热与气化的理论与应用技术．杭州：浙江大学出版社，1997

14 F.A.Williams.Combustion Theory, Second Edition.New York: The benjamin Cummings Publishing Company, Inc. 1985

15 徐旭常．燃烧理论与燃烧设备．北京：机械工业出版社，1990

16 傅维标．燃烧学．北京：高等教育出版社，1989

17 周力行．燃烧理论和化学流体力学．北京：科学出版社．1986

18 付维标，卫景彬．燃烧物理学基础．北京：机械工业出版社，1984

19 Irvin Glassman.Combustion.New York: Academic Press , Inc. 1977

20 Spalding DB.Combustion and Mass Transfer.New York: Pergaman Press, 1979

21 Khalil EE.Modeling of Furnaces and Combustors.Kent: Abacus Press, 1982

22 张松寿．工程燃烧学．上海：上海交通大学出版社，1987

23 许晋源．燃烧学．北京：机械工业出版社，1990

24 张斌全．燃烧理论基础．北京：北京航空航天出版社，1990

25 曲作家．燃烧理论基础．北京：国防工业出版社，1989

26 王致均．锅炉燃烧过程．重庆：重庆大学出版社，1987

27 金国栋．内燃机燃烧学．武汉：华中理工大学出版社，1991

28 何学良．李疏松．内燃机燃烧学．北京：机械工业出版社，1990

29 周力行．湍流两相流动与燃烧的数值模拟．北京：清华大学出版社，1991

30 王致均．炉内空气动力学译文集．北京：水利电力出版社，1984

31 宁晃，高歌．燃烧室气动力学．北京科学出版社，1987

32 范维澄，万侯鹏．流动与燃烧的模型与计算．合肥：中国科学技术大学出版社，1992

[General Information]
书名=燃烧理论与污染控制
作者=BEXP
SS号=
加密地址=
页数=505
下载位置=http://hn2.5read.com/300-15/diskqar/qar93/07/!00001.pdg